高分子胶黏剂丛书

GAOFENZI
JIAONIANJI
CONGSHU

环氧胶黏剂

HUANYANG JIAONIANJI

张玉龙　唐磊　主编

化学工业出版社

高分子胶黏剂丛书

胶黏剂基础

聚氨酯胶黏剂

丙烯酸酯胶黏剂

环氧胶黏剂

脲醛胶黏剂

聚醋酸乙烯酯乳液胶

www.cip.com.cn
读科技图书 上化工社网

销售分类建议：精细化工/胶黏剂

ISBN 978-7-122-09308-0

9 787122 093080 >

定价：36.00元

高分子胶黏剂丛书

GAOFENZI
JIAONIANJI
CONGSHU

环氧胶黏剂

HUANYANG JIAONIANJI

张玉龙　唐磊　主编

化学工业出版社

·北京·

本书重点对通用环氧胶黏剂、改性环氧胶黏剂、功能环氧胶黏剂、环保型环氧胶黏剂和专用胶黏剂进行了介绍。并按照原材料与配方、制备方法、性能和应用效果的编写格式，详尽地介绍了每一种胶黏剂。

本书是胶黏剂研究、制造、配方设计、销售、管理和教学人员的必读之书，也是广大胶黏剂用户和本行业技术工人重要的参考用书，此书亦可作为自学者良好的教材。

图书在版编目（CIP）数据

环氧胶黏剂/张玉龙，唐磊主编．—北京：化学工业出版社，2010.10

（高分子胶黏剂丛书）

ISBN 978-7-122-09308-0

Ⅰ．环… Ⅱ．①张…②唐… Ⅲ．环氧胶黏剂 Ⅳ．TQ433.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2010）第 155589 号

责任编辑：赵卫娟　　　　**文字编辑**：冯国庆

责任校对：顾淑云　　　　**装帧设计**：韩　飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号　邮政编码 100011）

印　　装：北京市兴顺印刷厂

850mm×1168mm　1/32　印张 11　字数 313 千字

2010 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）　售后服务：010-64518899

网　　址：http://www.cip.com.cn

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定　　价：36.00 元

参加编写人员

主　　编： 张玉龙　唐　磊

副 主 编： 杨守平　李　萍　柴　娟

编写人员（按姓氏笔画排序）：

石　磊　吕春健　庄明忠　刘　燕
刘小兰　刘洪章　刘荣田　刘恩骞
刘景春　闫　军　李　萍　李　静
杨守平　杨振强　吴宝玉　宋兴民
张　蓓　张广成　张玉龙　张军营
岳乃凤　郝英华　侯京陵　柴　娟
徐勤福　唐　磊　崔应强　蔡志勇
薛维宝

前　言

环氧树脂胶黏剂因其原材料充足易得、制造工艺简便、性能优良、用途广，被业内人士高度关注，被称为“万能胶”和“大力胶”，广泛应用于航空、航天、兵器、舰船、电子电气、机械、建筑、车辆和人们日常生活等领域。近年来随着高新技术在环氧胶黏剂选材、配方设计和制造中的应用，使这一胶种有了长足进步，在环保化、功能化、专用化和高性能化等胶种的研制中，成果颇丰，充分展示出这一胶种的发展前景。

为了普及环氧树脂胶黏剂的基础知识，宣传推广近年来这一胶种的研究与应用成果，北方（济南）胶黏剂与涂料协会在广泛收集国内外相关资料的基础上，根据本协会成员单位产品研究经验，组织编写了本书，较为详细地介绍了环氧树脂大宗胶黏剂、改性胶黏剂、功能胶黏剂、环保型胶剂和专用胶黏剂的主要类型、选材、配方设计、制造、性能与应用，并按照原材料与配方、制备方法或工艺、性能、效果或应用的编写格式，对每种胶黏剂都做了较为详尽的介绍。与此同时，对环氧胶黏剂的基础知识、研究热点、粘接理论、原材料、配方设计、制造技术等方面亦做了扼要说明。本书是胶黏剂业内人士，特别是从事胶黏剂原材料研究、配方设计、制备生产、销售管理和教学人员必备之书，也是广大的环氧胶黏剂用户的必读之书，也可作为初学者的自学教材。

本书突出实用性、先进性和可操作性，理论叙述从简，侧重于用实例和使用配方与数据说明问题。书中配方大多数经过国内相关单位

生产检验。

本书编写过程中，承蒙北方（济南）胶黏剂与涂料协会 50 多个成员单位专家给予大力协助，在此谨表示衷心感谢。

由于编者水平有限，文中不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

编　者

2010 年 7 月

目　录

第1章　概　述

1.1　简介 ······························· 1
　1.1.1　基本概念 ······························· 1
　1.1.2　主要品种与分类 ······························· 1
1.2　环氧树脂胶黏剂的特点 ······························· 3
　1.2.1　优点 ······························· 3
　1.2.2　缺点 ······························· 4
1.3　环氧胶黏剂的应用 ······························· 4
1.4　环氧胶黏剂的研究进展 ······························· 7
　1.4.1　国外研究进展 ······························· 7
　1.4.2　国内研究进展 ······························· 8
　1.4.3　环氧胶黏剂的研究热点 ······························· 9
　1.4.4　环氧胶黏剂粘接理论的研究进展 ······························· 14

第2章　环氧胶黏剂配方设计与制备技术

2.1　环氧树脂胶黏剂原材料 ······························· 18
　2.1.1　环氧树脂 ······························· 18
　2.1.2　配合剂 ······························· 29
2.2　环氧树脂固化原理 ······························· 35
　2.2.1　环氧树脂中环氧基的开环反应 ······························· 35
　2.2.2　有机胺类固化剂固化机理 ······························· 37
　2.2.3　有机酸酐固化处理 ······························· 39
　2.2.4　催化型固化剂固化机理 ······························· 40
　2.2.5　高分子固化剂 ······························· 41

2.3 胶黏剂的配方设计…… 42
2.3.1 配方设计的基本原则…… 42
2.3.2 配方设计的基本内容…… 43
2.3.3 注意事项…… 43
2.3.4 配方设计方法…… 45
2.4 胶黏剂的制备技术…… 52
2.4.1 胶黏剂配制工艺…… 52
2.4.2 注意事项…… 54
2.5 胶黏剂的贮存…… 55

第3章 通用环氧胶黏剂

3.1 室温固化环氧胶黏剂…… 57
3.1.1 简介…… 57
3.1.2 室温固化耐热环氧胶黏剂1 …… 61
3.1.3 室温固化耐热环氧胶黏剂2 …… 62
3.1.4 室温固化耐热环氧胶黏剂3…… 62
3.1.5 室温固化耐高温环氧胶黏剂…… 64
3.1.6 室温固化耐湿热老化环氧胶黏剂…… 65
3.1.7 J-85耐湿热室温固化环氧胶黏剂…… 66
3.1.8 室温快干环氧胶黏剂…… 67
3.1.9 室温固化超低温应用的环氧胶黏剂…… 67
3.1.10 室温固化抗剥离耐湿环氧胶黏剂 …… 68
3.1.11 室温固化厚胶层高强度环氧胶黏剂…… 69
3.1.12 室温固化高强度高剥离环氧胶黏剂…… 70
3.1.13 J-182室温快固高强度环氧胶黏剂…… 72
3.1.14 室温快固化全透明环氧胶黏剂 …… 73
3.1.15 金属与塑料粘接用环氧胶黏剂 …… 74
3.1.16 金属与橡胶粘接用环氧胶黏剂 …… 75
3.1.17 PVC粘接用环氧胶黏剂…… 77
3.1.18 环氧灌封胶黏剂 …… 78
3.1.19 陶瓷粘接用耐高温HT-160环氧胶黏剂 …… 78

3.1.20 室温固化环氧胶黏剂系列配方 …… 80
3.2 中温固化环氧胶黏剂 …… 92
3.2.1 简介 …… 92
3.2.2 中温固化高强度环氧胶黏剂 …… 93
3.2.3 中温固化耐高温环氧胶黏剂 …… 93
3.2.4 中温固化通用环氧胶黏剂 …… 95
3.2.5 中温固化低黏度环氧胶黏剂 …… 95
3.2.6 中温固化桐马环氧胶黏剂 …… 97
3.2.7 中温固化双组分高强度环氧胶黏剂 …… 98
3.2.8 中温固化单组分环氧胶黏剂 …… 99
3.2.9 中温固化耐烧蚀环氧胶黏剂 …… 99
3.2.10 新型中温固化环氧胶黏剂 …… 100
3.2.11 中温固化环氧胶黏剂系列配方 …… 102
3.3 高温固化环氧胶黏剂 …… 115
3.3.1 耐高温环氧胶黏剂 …… 115
3.3.2 发泡型汽车点焊密封胶黏剂 …… 115
3.3.3 航天用环氧耐高温胶黏剂 …… 117
3.3.4 新型含氟固化剂高温固化环氧胶黏剂 …… 117
3.3.5 耐高温单组分环氧胶黏剂 …… 119
3.3.6 二氮杂萘酮改性环氧胶黏剂 …… 121
3.3.7 高温固化环氧胶黏剂系列配方 …… 123
3.4 低温固化环氧胶黏剂 …… 124
3.4.1 低温固化阻燃环氧胶黏剂 …… 125
3.4.2 低温固化防腐蚀环氧胶黏剂 …… 126
3.4.3 低温固化环氧胶黏剂系列配方 …… 128

第4章 环氧改性胶黏剂

4.1 简介 …… 130
4.1.1 改性的必要性与发展历程 …… 130
4.1.2 改性用橡胶 …… 131
4.1.3 改性用树脂 …… 135

4.1.4 刚性无机填料增韧环氧胶黏剂 …… 139
4.2 丁腈橡胶与弹性体增韧改性环氧胶黏剂 …… 140
4.2.1 端羟基丁腈橡胶改性环氧胶黏剂 …… 140
4.2.2 汽车折边用改性胶黏剂 …… 141
4.2.3 棒状单包装环氧胶黏剂 …… 141
4.2.4 柔性电路基材用环氧胶黏剂 …… 143
4.2.5 丁腈橡胶改性环氧胶黏剂系列配方 …… 144
4.3 聚硫橡胶改性环氧胶黏剂 …… 146
4.3.1 聚硫橡胶改性环氧胶黏剂 …… 146
4.3.2 聚硫橡胶增韧和填充改性环氧胶黏剂 …… 147
4.3.3 聚硫橡胶改性环氧胶黏剂配方 …… 148
4.4 聚氨酯弹性体改性环氧胶黏剂 …… 151
4.4.1 聚醚型聚氨酯预聚物改性环氧胶黏剂 …… 151
4.4.2 甲苯二异氰酸酯改性环氧胶黏剂 …… 152
4.4.3 室温固化耐热聚氨酯改性环氧胶黏剂 …… 153
4.4.4 70℃快固聚氨酯改性环氧胶黏剂 …… 155
4.4.5 黄铜粘接用聚氨酯改性环氧胶黏剂 …… 156
4.4.6 非极性聚烯烃粘接用聚氨酯改性环氧胶黏剂 …… 157
4.4.7 预应力筋粘接用聚氨酯改性环氧胶黏剂 …… 158
4.4.8 纳米蒙脱土改性聚氨酯/环氧建筑结构胶黏剂 …… 159
4.4.9 聚氨酯改性环氧胶黏剂系列配方 …… 161
4.5 有机硅改性环氧胶黏剂 …… 162
4.5.1 有机硅改性无溶剂环氧胶黏剂 …… 162
4.5.2 通用有机硅改性环氧胶黏剂 …… 163
4.5.3 有机硅/聚乙烯醇改性 E-20 环氧胶黏剂 …… 165
4.6 其他热塑性树脂改性环氧胶黏剂 …… 166
4.6.1 酚醛改性环氧胶黏剂 …… 166
4.6.2 F-50 聚醚树脂改性环氧胶黏剂 …… 167
4.6.3 液体聚硫聚脲增韧改性环氧胶黏剂 …… 168
4.6.4 双马来酰亚胺改性环氧导电胶黏剂 …… 169
4.6.5 石油发酵尼龙改性环氧胶黏剂 …… 170

4.6.6 热塑性树脂改性环氧胶黏剂系列配方 …… 171
4.6.7 热固性树脂改性环氧胶黏剂系列配方 …… 174
4.7 填料改性环氧胶黏剂 …… 176
4.7.1 有机纳米蒙脱土改性环氧结构胶黏剂 …… 176
4.7.2 纳米蒙脱土/滑石粉改性环氧水下胶黏剂 …… 178
4.7.3 纳米 $CaCO_3$ 改性环氧胶黏剂 …… 179
4.7.4 SiO_2 改性环氧结构胶黏剂 …… 180
4.7.5 纳米填料改性环氧胶黏剂 …… 181
4.7.6 纳米橡胶粉改性环氧胶黏剂 …… 182
4.7.7 填料改性环氧胶黏剂系列配方 …… 183

第5章 环氧功能胶黏剂

5.1 导电胶黏剂 …… 187
5.1.1 简介 …… 187
5.1.2 环氧导电胶黏剂 …… 189
5.1.3 芯片黏合用环氧胶黏剂 …… 190
5.1.4 导电导热环氧胶黏剂 …… 194
5.1.5 环氧/聚苯胺胶黏剂 …… 194
5.1.6 双马改性环氧导电胶黏剂 …… 195
5.1.7 丁腈橡胶改性环氧导电胶黏剂 …… 196
5.1.8 环氧/咪唑导电胶黏剂 …… 198
5.1.9 耐热型装片用导电胶黏剂 …… 199
5.1.10 改性环氧导电胶黏剂 …… 201
5.1.11 CLD-20 结构型导电环氧胶黏剂 …… 203
5.1.12 高性能非银导电环氧胶黏剂 …… 204
5.1.13 炭粉改性环氧胶黏剂 …… 206
5.1.14 石墨/环氧导电胶黏剂 …… 207
5.1.15 导电微球/环氧导电胶膜 …… 207
5.1.16 屏蔽方舱用环氧导电胶黏剂 …… 209
5.1.17 铜粉/环氧导电胶黏剂 …… 210
5.1.18 254-23 汽固化铜粉环氧导电胶黏剂 …… 210

5.1.19 乙炔炭黑/丁腈/环氧导电胶黏剂 …… 212
5.1.20 铝粉/丁腈/环氧导电胶黏剂 …… 212
5.1.21 环氧导电胶黏剂系列配方 …… 213
5.2 导磁环氧胶黏剂 …… 216
5.2.1 简介 …… 216
5.2.2 导磁胶黏剂典型的配方与性能 …… 216
5.3 环氧光学胶黏剂 …… 217
5.3.1 环氧光敏胶黏剂 …… 217
5.3.2 自由基-阳离子型紫外光固化环氧胶黏剂 …… 218
5.3.3 光学制品用透明弹性环氧胶黏剂 …… 224
5.3.4 光学环氧胶黏剂 1（SHE-105） …… 226
5.3.5 光学环氧胶黏剂 2 …… 227
5.3.6 光学环氧胶黏剂 3 …… 228
5.4 阻燃环氧胶黏剂 …… 229
5.4.1 阻燃环氧建筑胶黏剂 …… 229
5.4.2 阻燃型改性环氧树脂结构胶黏剂 1 …… 230
5.4.3 阻燃改性环氧胶黏剂 2 …… 231
5.4.4 阻燃耐热环氧胶黏剂 …… 232
5.4.5 覆铜板用阻燃环氧胶黏剂 …… 233
5.4.6 电子制品组装用环氧胶黏剂 …… 234
5.4.7 低温固化阻燃环氧胶黏剂 …… 235
5.4.8 阻燃低温低毒环氧胶黏剂 …… 236

第 6 章 环保型环氧胶黏剂

6.1 水基环氧胶黏剂 …… 237
6.1.1 简介 …… 237
6.1.2 自乳化环氧树脂胶黏剂 …… 248
6.1.3 双组分水基环氧胶黏剂 …… 248
6.1.4 加热固化型水基环氧胶黏剂 …… 249
6.1.5 改变介质 pH 值固化型胶黏剂 …… 250
6.1.6 水溶性环氧胶黏剂 …… 252

6.2　环保型无溶剂环氧胶黏剂 ………………………………………… 253
6.2.1　增韧改性技术 ………………………………………………… 253
6.2.2　低温固化铅酸蓄电池用防腐耐酸无溶剂环氧胶黏剂 … 259
6.2.3　双马改性无溶剂环氧胶黏剂 ……………………………… 261
6.2.4　半湿固化无溶剂环氧胶黏剂 ……………………………… 263
6.2.5　防腐耐酸无溶剂环氧胶黏剂 ……………………………… 265
6.2.6　低毒水中固化环氧胶黏剂 ………………………………… 266
6.2.7　酚醛/有机硅改性柔性环氧低毒胶黏剂 ………………… 267
6.2.8　电子元件封装用低毒环氧胶黏剂 ………………………… 269
6.2.9　无溶剂环氧胶黏剂系列配方 ……………………………… 270
6.3　光固化环氧胶黏剂 ………………………………………………… 272
6.3.1　紫外光固化胶黏剂 ………………………………………… 272
6.3.2　碘鎓盐引发的环氧-丙烯酸酯复合光敏胶黏剂 ………… 273

第7章　环氧专用胶黏剂

7.1　金属、塑料、橡胶粘接专用胶黏剂 ……………………………… 275
7.1.1　金属粘接用环氧/橡胶类胶黏剂 ………………………… 275
7.1.2　金属粘接用环氧/酚醛胶黏剂 …………………………… 275
7.1.3　金属粘接用环氧/缩醛改性胶黏剂 ……………………… 276
7.1.4　金属粘接用聚氨酯/环氧胶黏剂 ………………………… 276
7.1.5　金属粘接用环氧/丁腈胶黏剂 …………………………… 277
7.1.6　铝合金粘接用环氧胶黏剂 ………………………………… 278
7.1.7　塑料粘接用环氧胶黏剂 …………………………………… 278
7.1.8　硬质 PVC 管材用环氧树脂胶黏剂 ……………………… 279
7.1.9　玻璃钢粘接用环氧树脂胶黏剂 …………………………… 279
7.1.10　泡沫塑料粘接用环氧树脂胶黏剂 ……………………… 281
7.1.11　玻璃钢高压断路器灭弧筒与铝材粘接用环氧树脂胶黏剂 ………………………………………………………… 282
7.1.12　环氧/聚氯乙烯胶黏剂 …………………………………… 283
7.1.13　橡胶粘接用环氧胶黏剂 ………………………………… 283
7.1.14　橡胶粘接用环氧 65-01 胶黏剂 ………………………… 284

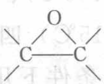
7.2 环氧密封胶黏剂 …………………………………………… 284
7.2.1 中温固化单组分环氧胶黏剂 ……………………………… 284
7.2.2 电池封装用环氧密封胶黏剂 ……………………………… 285
7.2.3 快速固化环氧/聚硫密封胶黏剂 …………………………… 286
7.2.4 环氧点焊密封胶黏剂 ……………………………………… 288
7.2.5 电话机中继电器底盘用环氧密封胶黏剂 ………………… 289
7.2.6 环氧灌封胶黏剂 …………………………………………… 290
7.2.7 电器灌封用耐高温环氧密封胶黏剂 ……………………… 291
7.2.8 公路视线渗导器密封胶黏剂 ……………………………… 292
7.2.9 微电子封装用环氧胶黏剂 ………………………………… 293
7.2.10 环氧密封胶黏剂系列配方 ………………………………… 296
7.3 电子电气工业专用胶黏剂 ……………………………………… 299
7.3.1 电机绝缘用环氧胶黏剂（F级环氧胶） …………………… 299
7.3.2 电气绝缘用F级云母/环氧胶带 …………………………… 300
7.3.3 散热型印刷电路板用环氧胶黏剂 ………………………… 301
7.3.4 挠性印刷电路板用环氧胶黏剂 …………………………… 303
7.3.5 阻尼钢板用环氧胶黏剂 …………………………………… 304
7.3.6 电机绝缘用单组分环氧胶黏剂 …………………………… 305
7.4 建筑与工程专用胶黏剂 ………………………………………… 306
7.4.1 建筑用环氧结构胶黏剂 …………………………………… 306
7.4.2 油介质混凝土修补用环氧胶黏剂 ………………………… 306
7.4.3 预应力钢绞线防腐用环氧胶黏剂 ………………………… 307
7.4.4 油污面混凝土用胶黏剂 …………………………………… 308
7.4.5 湿性石材粘接用胶黏剂 …………………………………… 309
7.4.6 石材薄板复合用环氧胶黏剂 ……………………………… 309
7.4.7 糠醛丙酮改性环氧建筑结构胶黏剂 ……………………… 310
7.4.8 环氧锚固胶黏剂 …………………………………………… 312
7.4.9 混凝土渡槽用环氧胶黏剂 ………………………………… 312
7.4.10 环氧建筑改性结构胶黏剂（JGN-TCA型） ……………… 313
7.5 水下工程用环氧胶黏剂 ………………………………………… 314
7.5.1 水中固化环氧胶黏剂 ……………………………………… 314

7.5.2 水下建筑工程专用环氧胶黏剂 …………………………………… 316
7.5.3 水下施工专用环氧胶黏剂 …………………………………………… 318
7.6 其他专用环氧胶黏剂 …………………………………………………… 319
7.6.1 空压机管式冷却器专用胶黏剂 ………………………………………… 319
7.6.2 高精密传感器专用环氧胶黏剂 ………………………………………… 319
7.6.3 纺织配件粘接专用胶黏剂 …………………………………………… 320
7.6.4 汽车车灯粘接专用环氧胶黏剂 ………………………………………… 321
7.6.5 塑料薄膜四色凹印机大胶轮修复用环氧胶黏剂 ……………………… 323
7.6.6 选煤旋流器结构耐磨衬里粘接用专用胶黏剂 ………………………… 325
7.6.7 煤气管道修复用高效环氧胶黏剂 …………………………………… 326
7.6.8 铸铁管修复专用胶黏剂 ……………………………………………… 327
7.6.9 水利机械修复用环氧胶黏剂 ………………………………………… 328
7.6.10 铝蜂窝芯材拼接胶膜 ……………………………………………… 329
7.6.11 一次性医用注射针组装用环氧胶黏剂…………………………………… 330
7.6.12 文物修复用环氧胶黏剂……………………………………………… 331
参考文献

第1章　概　述

1.1　简介

1.1.1　基本概念

凡含有环氧基团（）的高分子化合物统称为环氧树脂。以环氧树脂为基料的胶黏剂称之为环氧树脂胶黏剂，俗名“万能胶”。

与其他胶黏剂相比，环氧树脂胶黏剂具有很多优点，如高的粘接性、良好的工艺性、适当的韧性及耐化学药品性。此外，它使用温度广、收缩率低并可与多种改性剂合并使用，从而广泛用于金属与非金属材料的粘接。

环氧树脂胶黏剂可用于塑料、复合材料自身的粘接，也可用于塑料与其他材料的粘接，但对聚乙烯、聚四氟乙烯等塑料难于粘接。由于它有以上优点，使它在胶黏剂工业中占有重要地位，被各工业部门广泛采用。已广泛应用于航空、航天、兵器、战舰、汽车、机械、电子电气等领域。

随着新型环氧树脂与多种固化剂的合成以及各种添加剂的开发，出现了不同类型改性的环氧树脂胶黏剂，现已发展成为军、民用工业制品粘接不可缺少的胶黏剂之一。

1.1.2　主要品种与分类

环氧胶黏剂因其性能优良、应用面广、工艺简便、投入极少，绝

大多数品种可现用现配，故而备受业内人员重视，对其研究也投入较大，发展迅速。新品种较多，其分类方法也较多，目前尚不统一，常用分类方法有以下几种。

(1) 按功能分类可分为通用品种（包括室温固化、中温固化、高温固化和低温固化胶）、功能胶、环保胶和专用胶等。

为叙述方便，本书将按照此方法加以介绍，其他分类方法仅作扼要说明。

(2) 按其专业用途可分为机械用环氧树脂胶黏剂（如农机胶）、建筑用环氧树脂胶黏剂（如粘钢加固胶）、电子用环氧树脂胶黏剂（如灌封胶）、修补用环氧树脂胶黏剂（如混凝土灌注胶）以及交通用胶、船舶用胶等。

(3) 按照固化条件，环氧树脂胶黏剂可分为高温固化（固化温度≥150℃）、中温固化（固化温度80～150℃）、室温固化（固化温度15～40℃）和低温固化（固化温度<15℃）四类。其中室温固化是指在室温下为液状的，调制后可于室温条件下几分钟到几小时内凝胶，在不超过7d的时间内完全固化并达到可用强度。它具有很大的优越性。其特点是：固化工艺简单，使用方便，不需固化设备，所以能源省，成本低；室温使用期短，故多以双组分供应，或现用现配；固化时间通常为24h达到适用强度，3～7d达到最高强度，并随气温的高低有所变化。

(4) 按包装形态可分为单组分胶、双组分胶等。

(5) 按照胶接接头受力情况，可分为结构胶和非结构胶两大类。国家标准GB/T 2943—1994对结构胶黏剂的定义是：用于受力结构件胶接的，能长期承受许用应力和环境作用的胶黏剂。要求形成的粘接接头不但能承受而且可以传递较大的应力，接头有较高的机械强度。我国对结构胶黏剂的分类还没有国家标准，通常根据胶接对象受力情况和胶接强度把结构胶黏剂分为高强度、高韧性和中等强度、中等韧性两类。参考指标为：主受力结构用胶的钢-钢剪切强度≥25MPa，拉伸强度≥33MPa，不均匀扯离强度>4kN/m。次受力结构用胶的剪切强度17～25MPa，不均匀扯离强度2～5kN/m。非结构胶即通用型胶黏剂，其室温强度还比较高，但随温度的升高，胶接强度下降较

快，只能用于受力不大的部位。一般情况下，在82℃以下使用的结构胶称为一般结构胶黏剂，在82℃以上使用的结构胶称为耐热结构胶黏剂。环氧结构胶黏剂应具有的主要性能如下。

① 强度和韧性高。

② 抗蠕变性好，蠕变量应很小。

③ 有良好的抗疲劳性能和耐冲击性能。

④ 有一定的耐热性。

⑤ 耐介质性能、耐大气老化性能、尤其是耐湿热老化性能好。

⑥ 有良好的持久强度和足够的安全可靠性。

1.2 环氧树脂胶黏剂的特点

1.2.1 优点

(1) 黏附力好：由于具有环氧基、羟基、氨基等极性基团，故对金属、玻璃、塑料、陶瓷等都有较强的黏附力。

(2) 内聚力大：当树脂固化后，胶层的内聚力很大，以致应力断裂往往出现在被粘物上，而不在胶层内或黏合界面上。

(3) 100%的固体：与酚醛树脂或其他热固性胶黏剂不一样，环氧树脂在固化时不会放出水或其他缩合副产物，因而黏合时可以不用压力或仅使用接触压力。

(4) 低收缩率：加入硅、铝或其他填料后，收缩率可降至1%左右。

(5) 低蠕变性：像其他热固性树脂一样，在长期应力下不会变形。

(6) 耐潮湿和溶剂，对潮气不敏感。

(7) 可以改性：如通过改变环氧树脂和固化剂的类型、加入其他树脂、与特种填料的复合来改性。

(8) 可室温固化：选择特殊的固化剂，可在室温或低温于5min内固化。

(9) 耐温性能好：可配制成在低温或超过250℃的高温下长期使用的胶液。

1.2.2 缺点

（1）毒性：一些环氧树脂和稀释剂会引起皮炎。某些胺类固化剂是有毒的，但固化的环氧树脂对身体无害。

（2）适用期短：大部分双组分胶黏剂必须在配制后立即使用，否则就会固化。

（3）价格较高。

（4）环氧胶黏剂的主要缺点还包括不增韧时，固化物偏脆，在胶接接头处抗剥离、耐冲击性能差；对极性小的材料（如聚乙烯、聚丙烯等）粘接力小，必须先进行活化处理；胶接质量受到太多因素的影响，使得用胶接制造的产品质量分散性大，通常胶接强度的分散性高达20%，这大大降低了设计取值，使应用受到约束；质量测试手段不完善，非破坏性的、可靠、直观、快速的质量测试方法还很罕见；长期持久强度与耐老化性能的研究数据仍然较少，使得在实际老化问题上，尚未有明确的答案，这也限制了该类胶种的推广应用。

1.3 环氧胶黏剂的应用

在国民经济与科学技术飞速发展的今天，环氧树脂胶黏剂作为一种新型的化工材料，在各行业与领域中发挥着越来越大的作用。此类胶黏剂用做各种材料的胶接，可以部分替代机械传统工艺的焊接、铆接、螺栓连接，而且还由于此种材料的出现可以开发出一类新型的质地轻、性能优的材料，如环氧玻璃钢、环氧碳纤维增强复合材料、塑钢（玻璃）复合管材、环氧聚合物水泥等。可以毫不夸张地说环氧胶黏剂已渗透到了各个部门，如航空工业飞机的制造，汽车工业的装配，轻工机械的制造，电子工业的绝缘封装，建筑的加固维修、公路机场的修补等。环氧胶黏剂除了对聚烯烃等非极性塑料粘接性不好之外，对于各种金属材料如铝、钢、铁、铜，非金属材料如玻璃、木材、混凝土等，以及热固性塑料如酚醛、氨基、不饱和聚酯等都有优良的性能。环氧结构胶黏剂是结构胶黏剂的重要品种，在结构件的连

接上，胶接比传统的铆接、螺接、焊接具有更大的优越性。环氧胶黏剂的主要用途见表1-1。

表 1-1 环氧胶黏剂的主要用途

应用领域	被粘材料	主要特征	主要用途
土木建筑	混凝土，木，金属，玻璃，热固性塑料	低黏度，能在潮湿面（或水中）固化，低温固化性	混凝土修补（新旧面的衔接），外墙裂缝修补，嵌板的粘接，下水道的连接，地板粘接，建筑结构加固
电子电器	金属，陶瓷，玻璃，FRP（纤维增强塑料）等热固性塑料	电绝缘，耐腐蚀，耐热冲击，耐热，低腐蚀	电子元件，集成电路，液晶屏，光盘，扬声器，磁头，铁芯，电池盒，抛物面天线，印制电路板
航天航空	金属，热固性塑料，FRP	耐热，耐冲击，耐腐蚀性，耐疲劳，耐辐射	同种金属、异种金属的粘接，蜂窝芯和金属的粘接，复合材料、配电盘的粘接
汽车机械	金属，热固性塑料，FRP	耐湿，防腐，油面粘接，耐磨、耐久性（疲劳特性）强	车身粘接，薄钢板补强，FRP粘接，机械结构的修复、安装
体育用品	金属，木，玻璃、热固性塑料，FRP	耐久，耐冲击	滑雪板，高尔夫球杆，网球拍
其他	金属，玻璃，陶瓷	低毒性，不泛黄	文物修补，家庭用

在建筑行业中，环氧结构胶大量应用于各种构件的粘钢加固，包括修复桥梁、老厂房的梁柱缺损补强、柱子接长、悬臂梁粘接、水泥桩头接长、牛腿粘接等。我国处于地震多发的地层结构带上，以前的建筑物抗震设计级别低，据资料报道，我国有14亿平方米的旧建筑需要加固改造。建筑胶的应用技术可解决许多传统建材和工艺无法解决的问题，如水泥桩头接长，用焊接方法需高级焊工方能保障桩头的垂直。但胶黏剂初级工经培训后就能操作。如在粘接钢梁时，不用电焊工艺，节省器材，又没有着火问题，粘钢加固性能，可提高断裂承载力2倍。环氧胶黏剂在土木建筑上的主要用途见表1-2。

环氧胶黏剂在汽车工业中的主要用途见表1-3，车身胶黏剂的品种及用量在不断增加，其特点是油面胶接性能提高；单组分化，能在40℃保存半年；完全固化前能经受磷化处理，不渗流、不污染电泳漆；为高强度结构胶。

表 1-2 环氧胶黏剂在土木建筑上的主要用途

工程类别	粘接对象	典型用途	主要组成
基础结构	岩石-岩石 金属-石或混凝土 金属-混凝土 金属-金属	疏松岩层的补强、基础加固、预埋螺栓、底脚等，柱子、桩头接长，悬臂梁加粗、桥梁加固、路面设施敷设	环氧-稀释剂-改性胺 环氧-填料-改性胺 双酚S环氧-缩水甘油胺树脂-丁基橡胶-改性胺
地面	瓷、花岗石-混凝土 金属-混凝土 砂石-混凝土 PVC-橡胶-金属	耐腐蚀地坪制造中粘接结构及勾缝；地面防滑和美化、净化；地板的铺设	环氧-填料-改性胺 环氧-聚硫橡胶-改性胺 丙烯酸酯-环氧共聚乳液
维修	混凝土、钢筋、灰浆	堤坝、闸门、建筑物的裂缝、缺损、起壳的修复，新旧水泥粘接	环氧-糠醇-改性胺 环氧-沥青-改性胺 环氧-活性石灰-改性胺
装潢	金属、玻璃、大理石、瓷砖、有机玻璃、聚碳酸酯	墙面、门面、招牌、广告牌的安装和装潢	环氧-聚氨酯 环氧-有机硅橡胶
给排水	金属、混凝土	管道、水渠衬里，管接头密封	环氧-改性芳香胺

表 1-3 环氧胶黏剂在汽车中的主要用途

用　途	粘接材料	粘接部位	典型组成
卷边、点焊	钢板-钢板	发动机罩、门、行李箱底	单组分、环氧-聚氨酯
补强	钢板-FRP 钢板-发泡材料	门把手 门中部	环氧-偏硼酸三甲酯 环氧-聚酰胺
结构粘接	碳、玻纤、钢、生铁	驱动轴、刹车片	单组分环氧原浆料
粘接密封	FRP-涂装钢板	车顶-窗框	环氧-聚硫橡胶
装饰粘接	聚丙烯酸酯-聚丙烯	后背灯座	改性环氧树脂

环氧胶黏剂在航空、航天工业中主要用于制造蜂窝夹层结构、全胶接钣金结构、复合金属结构（如钢-铝、铝-镁、钢-青铜等）和金属-聚合物复合材料的复合结构，一般都为结构胶，这种结构胶已成为整个飞机设计的基础之一。如一架波音 747 客机需用胶膜 2500m^2，三叉戟飞机的胶接面积占全部连接面积的67%，某型号超音速重型轰炸机胶接壁板达 380m^2，占全机总面积的 85%，其中蜂窝结构占 90%，用胶量超过 400kg/架。

环氧胶黏剂在电器工业中的应用有电机槽楔钢棒间的绝缘固定，变压器中硅钢片之间的粘接，电子加速器的铁芯及长距离输送的三相电流的位相器的粘接等。在电子工业中颇具特色的应用有环氧导电胶和环氧导热胶。

1.4 环氧胶黏剂的研究进展

1.4.1 国外研究进展

环氧胶黏剂出现在1933年，德国的Schlack首创了由双酚A合成环氧树脂以后，1940年瑞士报道了二缩水甘油醚类和酯类的制造方法，Ciba公司在此基础上进行了开发，到1946年美国开始大量生产环氧氯丙烷，并于次年开始了工业化生产环氧树脂。瑞士、苏联及日本等国家也相继分别投入了这种优良树脂的工业生产。环氧树脂胶黏剂的出现是在环氧树脂应用于涂料之后，并且在开发出了聚酰胺等系列固化剂及固化工艺之后才开始问世的。1950年环氧树脂已经商品化，并开始应用于美国海军战斗机的铝蒙皮-轻木芯夹层结构中。20世纪60年代初，已开始用于建筑工程中的修补与加固房屋及水利设施中。1963年，美国的B-727飞机已用环氧树脂胶黏剂粘接结构，提高了铝蒙皮的寿命。此间在机械制造、机械修理以及木工工程中更大量地使用了环氧树脂结构胶黏剂。进入20世纪70年代，各种改性复合环氧胶黏剂不断出现，如环氧-聚硫、环氧-有机硅、环氧-尼龙、环氧-丁腈、环氧-酚醛等，各种新型固化剂也相继开发，使环氧胶黏剂进入了一个新的发展时期，其应用面更加广泛。无论是航空、汽车、建筑，还是轻工、电子等无处没有环氧胶黏剂的存在。20世纪80年代，环氧胶黏剂向着专用化、功能化和高性能化的方向发展。目前国外研制室温固化环氧胶黏剂的国家主要有美国、瑞士、德国、英国、日本，有多种牌号的产品。由于具有内增韧作用的多醚胺固化剂及端羧基液体丁腈橡胶（CTBN）和高官能度环氧树脂的应用，使该类胶的剪切强度特别是T形剥离强度得以大幅提高。例如瑞士Ciba-Geigy公司出品的Redux420双组分环氧胶黏剂，室温下4天固化

后，剪切强度可达33～37MPa。近年来国外双组分室温固化环氧胶黏剂发展的一个特点是高强度。当前国外在这一领域已经实现了多品种、耐高温、高强度、高耐久以及快速固化等特点，可以满足从军工到民品生产等各方面的需求。环氧结构胶黏剂在汽车工业上的应用日益普遍，在建筑中的使用改变了许多传统的建筑施工方法，并且更加广泛地应用于尖端技术如航天飞机、火箭等重要部位。

1.4.2 国内研究进展

我国国产环氧树脂从1958年正式投产，环氧胶黏剂在20世纪50年代已经有了初级商品，主要用于制造业和航空工业；自20世纪60年代始采用低分子量聚酰胺作增韧型固化剂，采用低分子量聚硫橡胶、低分子量聚丁二烯环氧、液体丁腈橡胶等作环氧树脂的增韧剂，与双酚A型环氧树脂配合制造室温固化环氧胶黏剂；20世纪70年代开始采用分子内含有多个醚键的二、三官能度的多醚胺等作固化剂，采用端羧基液体丁腈橡胶等聚合物作环氧树脂的内增韧剂，制造出固化时可通过树脂与橡胶的相分离产生“海-岛”结构的高强度室温固化环氧胶黏剂；20世纪80年代以后，采用本身具有橡胶弹性、表面具有多个活性基团的微胶囊作环氧树脂的增韧剂，使弹性体与环氧树脂连续相的相分离在与固化剂反应之前完成。在此基础上，通过提高所用环氧树脂及固化剂的官能度和芳核密度研制出耐高温环氧胶黏剂；通过加入分子内具有多个醚键的、官能度大于2的多醚胺作内增韧型固化剂，制造出具有很高剪切和剥离强度的室温固化环氧结构胶黏剂。目前国内环氧胶黏剂的发展趋势为在结构胶的增韧改性和中低温固化方面改进。黑龙江省科学院石油化工研究院在环氧结构胶的研究方面做了大量工作，产品主要应用于航空、航天领域。目前，我国胶黏剂工业的结构明显不合理，低档胶黏剂多，高档胶黏剂少。随着国内汽车、电子、信息、家电、建筑等工业的迅速发展，高档胶黏剂的需求增加，胶黏剂的结构应加以调整。由于汽车工业和建筑是我国重要的支柱产业，也是胶黏剂的主要市场，预计环氧胶黏剂市场需求将按6%的速度增长。环氧胶黏剂是性能极好的高档胶黏剂，在世界上该类胶黏剂占胶黏剂总量的比例约为3%，而我国只占到0.75%

左右，差距极大。随着国内汽车、电子、信息、家电、建筑等工业的迅速发展，高档胶黏剂的需求增加，胶黏剂的结构应加以调整。

当前我国对环氧胶黏剂的研制与发展与国外先进水平相比尚有较大的差距，主要有如下方面。

(1) 品种少　如耐高温、高剥离强度、室温下可快速固化等品种十分稀少。

(2) 数量少　在市场上可买到的室温固化型环氧结构胶黏剂只有几个。

(3) 性能差　只有J-133、J-153等几个牌号的胶黏剂室温剪切强度可达24MPa以上、剥离强度在3kN/m以上。

(4) 科研经费投入太少　合成新型环氧树脂、固化剂等所急需的精细化工原材料短缺等因素都在制约着这一领域胶黏剂的发展。

1.4.3　环氧胶黏剂的研究热点

室温固化环氧结构胶黏剂包装形式大多数为糊状双组分。通常在其两组分中分别含有一种或几种环氧树脂和胺类固化剂，加入改性剂、填料、稀释剂等其他组分，固化主要是通过两组分混合后的加成-放热反应来实现，在室温下完全固化需48h至7天。也可升温固化，在较短时间内达到最终强度。室温快速固化、高强度、耐高温是室温固化环氧结构胶黏剂当前的研究热点。

1.4.3.1　室温固化促进措施

室温固化胶黏剂的固化时间往往较长，给施工带来一定困难。因此希望提高胶黏剂的固化速率，缩短固化时间。环氧胶黏剂的固化机理是环氧树脂与固化剂反应，开环生成立体网状结构的产物。解决室温快速固化的关键，在于使胶液获得足够的反应活性，其中最主要的是环氧树脂和固化剂本身的反应活性。

环氧树脂的开环活性由其自身的分子结构所决定，选择反应活性大的环氧树脂如间苯二酚型、羟甲基双酚A型、多官能团树脂等与双酚A型树脂配合使用，可以提高环氧树脂的反应活性。有人采用四官能环氧树脂AG-80和间苯二酚二官能环氧树脂制备了室温固化

耐热环氧结构胶黏剂，还有人采用间苯二酚环氧树脂和含巯基的固化剂制成了室温快固金属修补胶，剪切强度达到了结构胶的要求。也有人采用三官能度和四官能度环氧树脂并加入丙烯酸酯单体，采用脂肪胺和多元胺混合的胺类固化剂，同时采用端氨基丁腈橡胶（ATBN）来改善胶黏剂的耐冲击性和韧性，制得了室温固化环氧结构胶黏剂。

环氧树脂室温固化剂主要是胺类固化剂，对其进行改性或加入适当促进剂可以提高其固化速率。

采用芳香胺和改性脂肪胺混合作固化剂，叔胺作促进剂，或者采用具有内增韧作用的聚醚胺作为固化剂分别制得了室温下固化的环氧结构胶。也有人采用分子内含有多个醚键的，链端带有巯基的醚巯化合物作固化剂，制备了室温下快速固化的环氧结构胶黏剂，用于钢及硬塑料之间的粘接，固化后具有较好的韧性及抗冲击性能。通过在环氧树脂中添加不饱和聚酯，采用混胺类固化剂制备了室温快固环氧胶，剪切强度达28.1MPa，可满足航空航天等领域的需要。

1.4.3.2 *增韧方式及增韧机理研究*

环氧胶黏剂本身延伸率低，脆性大，胶接件不耐疲劳，为此需对其进行增韧改性。按增韧机理可分为化学增韧（增韧剂与环氧树脂发生化学交联）和物理增韧（增韧剂与环氧树脂不发生反应）。近来研究较多的增韧剂主要有：橡胶类弹性体、热塑性树脂、纳米材料、液晶聚合物和柔性链固化剂。

（1）橡胶类弹性体增韧　用于环氧胶黏剂增韧的反应型橡胶及弹性体主要有聚硫橡胶、端羧基丁腈橡胶（CTBN）、端羟基丁腈橡胶（HTBN）、聚氨酯、硅橡胶等。

液体聚硫橡胶通过分子末端的—SH基与环氧基反应，成为环氧固化物分子中的柔性链段，使胶黏剂有较高的剪切强度和剥离强度。多种性能较好的环氧胶黏剂均采用聚硫橡胶作为增韧剂，如天津合成材料研究所的HY-914胶等。近年来仍有不少对聚硫橡胶增韧环氧树脂体系的研究。

液体端羧基丁腈橡胶（CTBN）增韧效果非常好，在理论和实际应用中都比较成熟，性能好的结构胶黏剂多用它作为增韧剂。CTBN

分子中的羧基可与环氧树脂的环氧基反应，并在固化过程中分相析出，形成分散相，呈海-岛结构，在室温下具有较高的剥离强度和断裂韧性。而采用环氧树脂预先与 CTBN 接枝，并用主链上带有多个醚键的脂肪二胺作固化剂，制得的环氧胶黏剂两组分均具有内增韧机制，室温固化后具有极高的剪切强度和剥离强度，在厚胶层条件下仍具有高强度。

采用与环氧树脂有良好分相特征的丙烯酸缩水甘油酯-丙烯酸丁酯-丙烯酸乙酯三元共聚液体橡胶为改性剂，二亚乙基三氨基甘油正丁基醚为固化剂，制备了室温固化环氧树脂胶黏剂，剪切强度达到 28MPa。

聚氨酯具有柔性的分子链，具有高弹性、高粘接力的优点，它可与环氧树脂以多种方式结合，如聚氨酯预聚体与环氧树脂接枝共聚，形成半互穿聚合物网络（SIPN）或互穿聚合物网络（IPN）等，使聚氨酯的高弹性与环氧树脂的高粘接性结合，互补与强化，许多人对此进行了研究。采用脂肪族多胺作为固化剂，制备了室温下快速固化的环氧聚氨酯胶黏剂，剪切强度达到 22MPa，并且有极好的耐水性能。采用聚氨酯与环氧树脂交联接枝改性，研制了无溶剂型聚氨酯-环氧树脂胶黏剂，有较高的粘接强度和伸长率。

(2) 热塑性树脂增韧　热塑性树脂连续贯穿于热固性树脂网络中，形成半互穿网络，使环氧树脂固化材料的韧性提高，同时还可以降低吸水性。这类热塑性树脂主要有：聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚醚酰亚胺、聚甲基丙烯酸甲酯和聚碳酸酯等。聚砜树脂在结构上有两种不同的基团，即二苯砜基、醚链和异亚丙基链。二苯砜基赋予聚砜耐热性和抗氧化性，醚链和异亚丙基的存在则可以改善聚砜的加工性及韧性。有人研究了环氧-聚砜结构胶黏剂的耐环境性能，指出用聚砜改性环氧树脂制备的胶黏剂在很宽的使用温度范围内（−55～175℃）具有高强度、高韧性的优良综合性能，并且有优良的湿热老化性能。

(3) 纳米材料增韧　纳米材料是指平均粒径在100nm 以下的粒子，它具有极大的比表面积，极高的表面活性和特殊的颗粒结构。通过控制纳米粒子在环氧树脂体系中的分散与复合，在树脂中较弱的微区内起到补强、填充、增加界面作用力，减少自由体积的作用，有效

地改变胶黏剂的综合性能，目前已有许多关于纳米材料增韧环氧树脂的研究报告。有人曾经研究了纳米填料对环氧胶黏剂涂层强度的影响，添加纳米 SiO_2 后胶黏剂的强度有了不同程度的提高。将有机化处理后的蒙脱土作为填料，通过插层复合的方法制备出纳米蒙脱土-环氧树脂胶黏剂，剪切强度达到 21.6MPa，胶黏剂涂层的综合性能也优于一般环氧胶黏剂。

（4）液晶环氧树脂增韧　液晶环氧树脂是一种高度分子有序、深度分子交联的聚合物网络，可以形成自增强结构，从而改变固化物的韧性。它融合了液晶有序域网络交联的优点，与普通环氧树脂相比，其耐热性、耐水性和耐冲击性都大为改善，可以用来制备高性能复合材料；同时，液晶环氧树脂在取向方向上线膨胀系数小，而且其介电强度高、介电损耗小，可以用在高性能要求的电子封装领域，是一种具有美好应用前景的结构化和功能材料，受到国内外的重视。液晶环氧树脂的研究开始较晚，尚不成熟。从理论角度而言，固化工艺对固化过程中体系有序度的影响是值得深入研究的一个问题。初始反应体系的相可以影响反应速率，而反应速率的快慢也影响到固化树脂的有序度，需要有确切的有序度和交联度的数据，目前尚未解决。利用液晶环氧树脂对普通环氧树脂进行改性是实现环氧树脂高性能化的一个可行途径，具有重要的应用价值。国内合成了一种液晶环氧树脂，并直接加入环氧树脂 E-44 中熔融共混，少量加入即对 E-44 固化物的拉伸强度和冲击强度有明显的改善。

（5）采用柔性链固化剂　采用含有柔性链段的大分子固化剂，在环氧树脂交联网络中引入柔性链，可以提高交联网络的活动能力，缓解固化体系的脆硬性。国内以聚醚和酸酐反应，再与环氧树脂反应，合成了以环氧基封端的内增韧活性增韧剂，其分子结构中既包含了大量的柔性链段来缓解环氧树脂的脆硬性，又包含了封端的环氧基团，能参与固化反应，增韧效果明显，耐久性优良，100 份树脂中加入 10 份这种增韧剂，剪切强度达 23.6MPa。利用甲苯 2,4-二异氰酸酯与己二醇、乙二胺反应，合成端氨基聚氨酯（ATPU）柔性固化剂，与双酚 A 环氧树脂配置胶黏剂，改善了环氧树脂胶黏剂的综合力学性能。

1.4.3.3 耐高温性能研究

耐高温胶黏剂是随航空、航天、电子电气及机械工业的需求而开发的。室温固化胶黏剂由于不能采用加热的方法进行固化，同高温固化的耐高温环氧胶黏剂相比，其耐热性较差。近年来提高耐高温性能采用的主要方法有：耐高温树脂与普通环氧树脂物理共混、对环氧树脂进行化学改性、合成室温固化的耐高温固化剂等。

(1) 采用耐高温环氧树脂　耐热的环氧树脂品种主要是那些具有耐热骨架或可提高交联密度的多官能团树脂，如酚醛型、间苯二酚型、二苯胺型等。用酚醛环氧树脂作主体材料，研制了室温固化耐湿热性较好的环氧结构胶。采用四官能团的环氧树脂AG-80，用CTBN和液体聚硫橡胶（JLY-155）增韧，研制了室温固化耐热150℃环氧结构胶，剪切强度可达22.3MPa。湖北回天胶业公司研制的HT-160环氧胶黏剂采用酚醛环氧树脂和脂环型环氧树脂复配，以酚醛胺类固化体系为主体配制而成，室温固化，可在160℃下长期工作。还可以在环氧胶黏剂中加入聚合物纤维，提高其在高温下的剥离强度。

(2) 环氧树脂改性　双马来酰亚胺耐热性能好，利用其改性环氧树脂可以大大提高环氧树脂高温下的粘接强度。

以双马来酰亚胺改性环氧树脂为原料制备出了新型的环氧树脂增韧体系，可在200～230℃下长期使用，对金属、玻璃等多种材料均有优异的粘接性能。

通过分散聚合方式，用丙烯酸酯改性环氧树脂，在室温下固化，高温下有较高的剪切强度和剥离强度。

有机硅树脂中含有硅氧烷键，具有较高的键能，用其改性制得的胶黏剂能耐较高的温度。

用有机硅树脂改性环氧树脂E-42，同时在体系中引入聚乙烯醇缩丁醛高分子量弹性体，制成了室温剪切强度达18MPa以上，能在150℃下长期使用，且适用于粘接多种材料的环氧结构胶。

利用端羟基硅硼树脂改性环氧树脂，用改性脂肪胺与低分子聚酰胺协同固化，室温下固化一天达到最高强度，耐热性优良，特别是耐热老化性能优异。前苏联对有机硅耐热胶黏剂的研究和应用较多，有几个牌号的室温固化环氧胶可耐短时400℃，长期200℃使用，主要

用于航空、航天和导弹等耐高温结构件的胶接，而且取得了非常良好的应用效果。

(3) 采用耐高温固化剂 固化剂是影响胶黏剂耐热性的另一个重要因素，要求它们具有稳定的化学结构或具有多官能度，与环氧树脂反应后能增加环氧树脂的交联度和稳定性，从而提高其耐热性，如选用含芳环、脂环和杂环的胺类固化剂。采用高官能度环氧树脂与双酚A型环氧树脂复配，采用芳香胺DDS与脂肪胺组成液态胺类共熔体固化剂以及用大分子聚醚胺进行增韧的途径，制成室温固化耐热200℃的胶黏剂。

室温固化环氧结构胶黏剂广泛应用于航空、机械、汽车、建筑等行业中。室温快速固化、高强度、耐高温及单组分化是室温固化环氧结构胶黏剂当前的研究热点。今后需对环氧树脂室温固化机理、内增韧机理进行更深入的研究，研制和开发新的环氧树脂体系，探索新的固化剂和固化工艺，使室温固化环氧结构胶黏剂在使用性能方面逐渐达到中温乃至高温固化环氧结构胶黏剂的水平。

1.4.4 环氧胶黏剂粘接理论的研究进展

1.4.4.1 胶黏剂黏附机理

环氧胶黏剂的胶接过程是一个十分复杂的物理、化学过程，包括浸润、黏附、固化等步骤，最后生成三维交联结构的固化物，把被粘物结合成一个整体。胶接性能（强度、耐热性、耐腐蚀性、抗渗性等）不仅取决于胶黏剂的结构和性能以及被粘物表面的结构及胶黏特性，而且和接头设计、胶黏剂的制备工艺和贮存以及胶接工艺等密切相关，同时还受周围环境（应力、温度、湿度、介质等）的制约。环氧胶黏剂的性能必须与上述影响胶接性能的诸因素相适应，才能获得最佳结果。用相同配方的环氧胶黏剂胶接不同性能的物体，或采用不同的胶接条件，或在不同的使用环境中，其性能会有极大的差别，应用时应充分给予重视。

环氧树脂胶黏剂粘接时，常常要把胶黏剂和固体材料黏结成一个整体。在固化成型的过程中，环氧胶液和与固体材料之间经过复杂的物理作用和化学反应形成了与一个环氧基体（环氧固化物）和被黏结

材料的结构及性能都不相同的界面层。它不仅使两者结合成一个牢固的整体来共同发挥作用，而且还能发挥原组成材料的潜在能力，获得原组成材料所没有的性能。界面层的形成过程大致分为两个阶段：首先是胶液要完全润湿基体，紧密接触；其次是在固化过程中，经过胶液与基体间相互的物理及化学作用形成界面层，并使它固定下来。界面层形成过程已研究了多年，提出了许多界面理论，对环氧树脂胶黏剂的发展和应用起到了一定的促进作用。表面浸润理论（物理吸附理论）认为，两组分间如能实现完全浸润，则树脂在高能表面上的物理吸附所提供的粘接强度将大大超过树脂的内聚强度。两相间的结合模式属于机械粘接与润湿吸附，机械粘接模式是一种机械铰合现象，即大分子物进入基体的孔隙和不平的凹陷之中，在固化后形成机械铰链。物理吸附主要是范德瓦尔斯力的作用，使两相间进行黏附。实际上这两种作用往往同时存在。化学键理论认为，基体表面的官能团与胶液表面的官能团起化学反应，在两者之间产生化学键的结合，形成界面层。减弱界面局部作用理论认为：环氧胶黏剂在固化过程中会产生固化收缩，而且胶黏剂固化物与基体的热膨胀系数相差较大，因此在固化物与基体界面上就会产生附加应力，这种附加应力会使界面破坏，导致复合材料性能下降。此外，由外载荷作用产生的应力分布也是不均匀的，在结构内集中了比平均应力高的应力，这种应力集中将首先使固化物与基体间的化学键断裂，使胶层内部形成微裂纹，导致粘接强度的下降。加入处理剂如偶联剂后，处于界面区的处理剂，提供了一种具有“自愈能力”的化学键，这种化学键在外载荷（应力）作用下，处于不断形成与断裂的动平衡状态。在应力的作用下，处理剂能滑移到新的位置，已断裂的键又能重新结合成新键，使固化物与基体间仍保持着一定的粘接强度。这个变化过程的同时使应力松弛，从而减弱了界面上某些点的应力集中。

1.4.4.2 胶接破坏机理

要判断一个胶接接头是否适用，必须对其破坏机理有所了解。胶接接头的结构，由两被粘制件（固体）与胶黏剂三者所组成。胶接接头是部件上结构的不连续部分，两个被粘物之间靠胶层和界面传递应

力。胶接接头的强度取决于两方面：其一为胶黏剂本身的内聚力；其二为胶黏剂与被粘制件之间的黏附力。接头的形式千变万化，但各种复杂胶接接头的胶层受力情况都可以分解成四种主要的基本受力方式，归纳起来属于两种受力状态：面受力和线受力。面受力是指胶层以整个面积受力，其强度为单位面积所能承受的最大载荷，单位为MPa，主要有剪切和正拉。剪切的特征是外力方向与胶层平等，正拉（又叫均匀扯离）的特征是外力方向与胶层垂直向外。线受力状态即胶层的边缘受力，受力面积与胶层及被粘物的厚度和模量有关，难以准确测量。其强度用每单位接头宽度所能承受的最大载荷来表征，单位是 N/cm，主要有剥离和劈裂。剥离的特征是外力方向与胶层成任意角度，其中至少有一个被粘物刚性小、易变形。劈裂的特征是外力作用在两个刚性被粘物的一个边缘。理论分析和实际试验均表明影响单搭接接头剪切强度的因素主要有：被粘物的模量和厚度越大，应力集中系数越小，则剪切强度越大；胶层的内聚强度和界面的黏附强度提高有利于胶接强度的提高；胶层的理想厚度随胶黏剂类型和胶接工艺而异，对环氧树脂胶黏剂的厚度一般控制在 0.2mm 左右为宜，但胶层不可缺胶；剪切应力集中系数与搭接宽度无关，随搭接长度的增加而增大。

根据胶接接头发生破坏的部位不同，可以分为四种破坏类型，即被粘物破坏、胶层内聚破坏、界面黏附破坏和混合破坏。当接头各部分强度相近时就会发生混合破坏，此时一般能得到较好的胶接强度。对金属胶接而言，理想状态的接头破坏形式是胶黏剂的黏附力应大于胶黏剂本身的内聚力，即胶接接头破坏时应为黏附破坏与胶黏剂的内聚破坏同时存在的混合破坏最好；如被粘制件是非金属材料，若破坏是被粘非金属材料的内聚破坏最理想。即被粘物断裂了，胶接接头并没有损坏。胶接接头的破坏主要是所受应力超过了胶接强度所致，造成所受应力的增大或胶接强度下降的主要原因：实际载荷超过了设计载荷，由于超载使外加应力大于胶接强度；应力集中使局部区域的应力超过该处的胶接强度。造成应力集中的原因有：接头的几何因素、受力情况和接头组成材料之间性能的不匹配，材料内部缺陷（气孔、裂纹、杂质），疲劳载荷及环境介质，以及固化和温度变化产生的固

化应力和温度应力等；外界环境因素的变化（如温度、力作用时间、介质造成的溶胀等）引起环氧固化物大分子运动多重性的变化，导致其性能的变化，使有些性能劣化；外界因素（如水、腐蚀性介质、光老化、热老化、湿热老化、氧化等）引起环氧固化物结构的破坏导致性能劣化。

进一步用断裂力学来分析，可将胶接接头的破坏过程分为两个阶段。第一阶段，胶层或界面层中固有的缺陷以及在外力作用下、在应力集中处或结构薄弱环节处产生的微细裂纹（裂纹的引发），受外力及环境作用等因素的影响由于裂尖的应力集中使裂纹逐渐增长（裂纹的稳定扩展）。材料在初期仍能承担设计应力，但随着裂纹的不断增长，性能逐渐劣化。若裂尖产生塑性变形则能降低应力集中，减缓或阻止裂纹的扩展。第二阶段，随着裂纹和外应力的增长，系统能量释放率（弹性能释放率）也随之增大，当增大到临界能量释放率（即断裂韧性）时，裂纹产生失稳扩展，接头迅速破坏。

所以在配方设计时应采取适当的措施来减少应力集中和材料性能的劣化，阻止和延缓裂纹的扩展，例如提高材料的断裂韧性等。

❖ 第 2 章　环氧胶黏剂配方设计与制备技术 ❖

2.1　环氧树脂胶黏剂原材料

环氧树脂胶黏剂的主要成分是环氧树脂和固化剂，根据不同的性能要求，还可加入其他添加剂，如增塑剂、增韧剂、稀释剂、填充剂、偶联剂等。

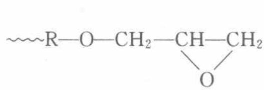
2.1.1　环氧树脂

2.1.1.1　环氧树脂的分类和代号

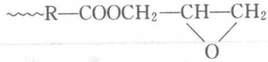
环氧树脂不能单独使用，只有用固化剂固化后才能交联成热固性树脂。环氧树脂的品种很多，在胶黏剂配方中使用的环氧树脂可分为两大类。

第一类属于缩水甘油基型环氧树脂。这类结构的环氧树脂是由环氧氯丙烷与含有活泼氢原子的有机化合物如多元酚与多元醇、多元酸、多元胺等缩聚而成；第二类属于环氧化烯烃型环氧树脂，这类结构的环氧化合物是由含不饱和双键的低分子量的直链或环状化合物被过氧化物环氧化而成。在这两大类中，根据其分子结构特征，可进一步细分为五类。其中 1～3 类属于缩水甘油基型，4 类和 5 类属于环氧化烯烃型。

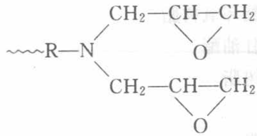
缩水甘油醚类：



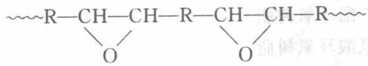
缩水甘油酯类：



缩水甘油胺类：



线型脂肪族类：



脂环族类：

 或 

上列诸式中，—R—为二价基。实际上，以上分类范围还是比较大的，还可进一步细分，例如缩水甘油醚类环氧树脂，又可分为二酚基丙烷型（简称双酚A型）、二酚基甲烷型（简称双酚F型）、二酚基砜型（简称双酚S型）、环氧化酚醛型、间苯二酚型、均苯三酚型、四酚基乙烷型、脂肪族多元醇型等。而且，仅双酚A型又可再分为溴改性双酚A型、氯改性双酚A型、硅改性双酚A型、钛改性双酚A型等。为了使用方便，对环氧树脂的分类型号及命名，我国已颁发了国家标准，其规定如下。

(1) 分类　环氧树脂按其主要组成物质不同而分类，并分别给以代号。例如E代表二酚基丙烷型，F代表酚醛多环氧型等，详见表2-1。

表 2-1　环氧树脂的分类及其代号

代　号	类　别
E	二酚基丙烷环氧树脂
ET	有机钛改性二酚基丙烷环氧树脂
EG	有机硅改性二酚基丙烷环氧树脂
EX	溴改性二酚基丙烷环氧树脂
EL	氯改性二酚基丙烷环氧树脂
EI	二酚基丙烷侧链型环氧树脂
F	酚醛多环氧树脂

续表

代　号	类　别
B	丙三醇环氧树脂
ZQ	脂肪酸甘油酯环氧树脂
IQ	脂环族缩水甘油酯
L	有机磷环氧树脂
G	硅环氧树脂
N	酚酞环氧树脂
S	四酚基环氧树脂
J	间苯二酚环氧树脂
A	三聚氰酸环氧树脂
R	二氧化双环戊二烯环氧树脂
Y	二氧化乙烯基环己烯环氧树脂
W	二氧化双环戊烯基醚树脂
D	聚丁二烯环氧树脂
H	3,4-环氧基-6-甲基环己烷甲酸-3′,4′-环氧基-6′-甲基环己烷甲酯

(2) 型号

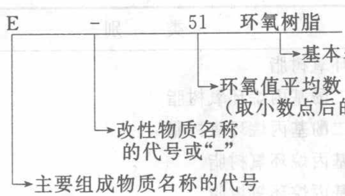
① 环氧树脂是以一个或两个汉语拼音字母与两位阿拉伯数字作为型号，表示类别及品种。

② 型号的第一位采用主要组成物质名称。取其主要组成物质汉语拼音的第一字母，若遇相同取其第二字母，以此类推。

③ 第二位是组成中若有改性物质，则用汉语拼音字母表示。若不是改性则划一横。

④ 第三和第四位标识出该产品的环氧值平均数。

举例：某一牌号环氧树脂，以二酚基丙烷为主要物质，其环氧值指标为0.48～0.54 (eq/100g)，则其平均值为0.51，该树脂的全称为“E-51环氧树脂”。



(3) 环氧树脂的新旧牌号对照　环氧树脂的新旧牌号对照见表2-2。

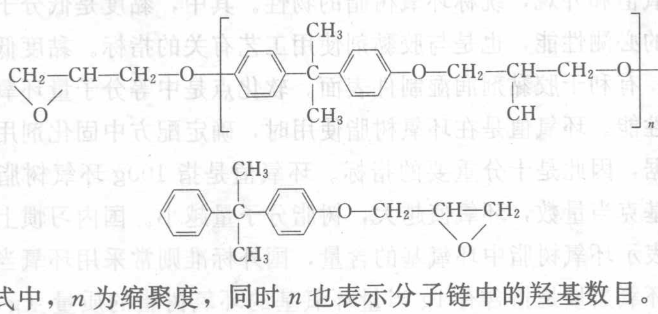
表 2-2　环氧树脂生产厂产品牌号与国家统一牌号对照表

国家统一牌号	原产品牌号	国家统一牌号	原产品牌号
E-03	609	B-63	662
E-06	607	A-95	695
E-12	604	ET-40	670
E-14	603	EG-02	605
E-20	601	H-71	6201
E-31	638	R-122	6207
E-35	637	W-95	6300
E-42	634	W-95	6400
E-44	6101	YJ-118	6269
E-51	618	Y-132	6206
F-44	644	D-17	6200
F-46	648		

2.1.1.2　环氧树脂的性能

(1) 双酚 A 型环氧树脂的组成、结构和性能　虽然环氧树脂有许多种类，然而，发展是不均衡的。其中双酚 A 型环氧树脂最早商品化，综合性能好，产量也最大，占环氧树脂总产量的 90%，也是环氧胶黏剂中应用最普遍、工艺最成熟的一种环氧树脂。了解双酚 A 型环氧树脂的组成、结构和性能，是从事环氧胶黏剂实践的基础，也是对整个环氧胶黏剂领域认识的起点，因而是很重要的。

双酚 A 型环氧树脂是双酚 A 与环氧氯丙烷在碱催化下的缩聚产物。视反应条件不同，生成低分子量或中等分子量的树脂，通常其组成可用以下理想的结构式表达。



(Ⅰ)

式中，n 为缩聚度，同时 n 也表示分子链中的羟基数目。当树脂的分子链短时（$n \leqslant 2$），在常温下为黄色至琥珀色黏稠的糖浆状液

体；当分子链较长时（$2<n<10$），常温下为琥珀色固体；当 $n=0$ 时，则环氧树脂的分子量为340，实际上是低分子环氧化物。

表2-3列出了国产双酚A型环氧树脂的型号与物性。其中，液体618和6101环氧树脂在环氧胶黏剂配方中用得最多；固体637和601环氧树脂有时在制备胶模中用到。后两种环氧树脂的环氧值相当低，即树脂的分子量较高。在很多场合，环氧树脂固化机理或固化反应速率与羟基含量有关，故在粘接技术中，人们把618环氧树脂定为标准环氧树脂，作为各种类型环氧树脂性能相对比较的标准。618环氧树脂相当于国外型号中的Epon 828（Shell）、Aradite 6010（Ciba）、DER 331（Dow）和ERL 2774（U. C. C）等。人们曾对618环氧树脂进行了凝胶层析，确定其中 $n=0$ 组分占87.4%，$n=1$ 组分占11.1%，$n=2$ 组分仅占1.5%。

表2-3 双酚A环氧树脂的物理化学性能

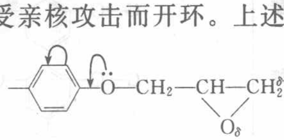
型号(部颁型号)	25℃黏度/Pa·s	环氧值	n 值
616(E-55)	6～8	0.54～0.56	0.1
618(E-51)	10～16	0.48～0.54	0.2
6101(E-44)	20～40(软化点12～20℃)	0.41～0.47	0.4
634(E-42)	＞90(软化点21～27℃)	0.38～0.45	0.5
637(E-33)	(软化点30～35℃)	0.28～0.38	1.4
601(E-20)	(软化点64～76℃)	0.18～0.22	2.3

由表2-3可见，双酚A型环氧树脂随 n 值的增加黏度或软化点也增加，而环氧值则降低。通常，每种树脂都有其特定的黏度、软化点、环氧值和外观，统称环氧树脂的物性。其中，黏度是低分子量环氧树脂的必测性能，也是与胶黏剂使用工艺有关的指标。黏度低、流动性好，有利于胶黏剂润湿制件表面。软化点是中等分子量环氧树脂的必测性能。环氧值是在环氧树脂使用时，确定配方中固化剂用量的计算依据，因此是十分重要的指标。环氧值是指100g环氧树脂内所含环氧基克当量数，环氧值越大，树脂分子量越小。国内习惯上采用环氧值表示环氧树脂中环氧基的含量，国外标准则常采用环氧当量来表示。环氧当量是指含有1g当量环氧基的环氧树脂的质量（g），环氧当量越高，树脂分子量越大。环氧当量与环氧值两者本质上是相同

的。环氧值与环氧当量的乘积恰好等于100，故可相互进行换算。

下面介绍双酚A型环氧树脂的物理化学性能。由（Ⅰ）式可见，分子中两个环氧基分别位于分子两端，中间含有醚键、次甲基键、苯环、异亚丙基以及少量的羟基侧链。一般情况下，中间部位的基团比较稳定，主要赋予分子链力学性能。如苯环赋予刚性，次甲基、醚键等赋予柔性，刚性、柔性的结合使它在固化后具有良好的承载性能和适当的热性能。两端的环氧基是活泼的，在固化过程中可进一步形成羟基和醚键，赋予固化树脂较高的内聚力和对被粘物表面产生很强的黏附力。侧链的羟基则对环氧树脂的固化起着有利的作用。应当指出，双酚A型环氧树脂的结构，还赋予它对极性溶剂、增塑剂、稀释剂、固化剂及极性聚合物良好的溶解性和相容性，这也促进了它在粘接技术中的应用。

在双酚A环氧树脂中所含的环氧基为三元环醚，由于三元环的张力、氧原子与乙烯型π键的结合，使该三元环很不稳定，碳-氧键容易发生断裂，因而环氧基显示活性。同时，双酚A型环氧树脂中的环氧基具有不对称结构，环氧基通过次甲基与醚键相邻。醚键中的氧原子具有电负性，能对环氧基发生静态亲电诱导效应；醚键的另一端为苯环，氧原子对苯环也存在静态亲电诱导效应。同时，氧原子上未共享电子对又与苯环上π电子云形成p-π共轭体系，具有超共轭效应。氧原子与苯环结合，静态亲电诱导效应使苯环电子云密度降低；超共轭效应使苯环电子云密度增加。在反应时，动态共轭效应占主导地位。换句话说，苯环使醚键上氧原子未共享的电子对与本身共轭，这就加强了氧原子对环氧基的静态亲电诱导效应，使环氧基上的碳原子更具正电性，更易受亲核攻击而开环。上述诸效应可表达如下。



（Ⅱ）

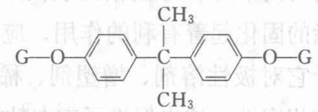
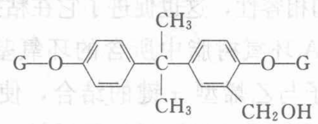
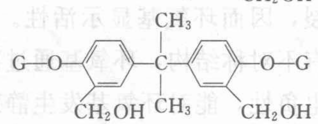
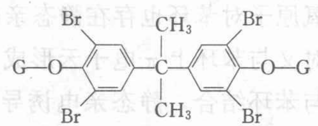
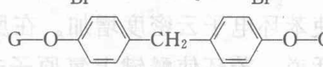
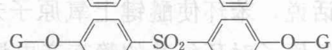
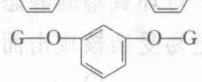
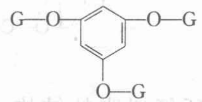
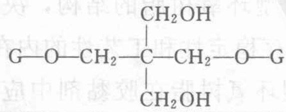
可见，双酚A型环氧树脂的结构，决定了它适宜的开环活性，这是它具有良好贮存稳定性和工艺性的内在原因。

双酚A型环氧树脂在胶黏剂中应用了几十年，并未发现明显的中毒症状。动物试验表明，这类树脂无毒，有人将试验动物置于双酚A型环氧树脂的蒸气中50天，亦无显著毒性可见。

(2) 非双酚A型缩水甘油醚环氧树脂的结构和性能　由于双酚A型环氧树脂生产的发展，带动了其他类型缩水甘油醚环氧树脂的研究和应用。从胶黏剂的应用角度看，很多部门的大型或精细部件都需要在室温甚至低温进行粘接，因而希望新开发的环氧树脂有足够的活性。

以双酚A型环氧树脂作参考标准。以胺为固化剂，某些缩水甘油醚环氧树脂的结构与活性见表2-4。

表2-4　某些缩水甘油醚环氧树脂的结构与活性

序号	名　称	结构式①	相对活性
1	双酚A双缩水甘油醚		1
2	邻羟甲基双酚A双缩水甘油醚		10
3	o,o'-二羟甲基双酚A双缩水甘油醚		20
4	四溴双酚A双缩水甘油醚		<1
5	双酚F双缩水甘油醚		1.2
6	双酚S双缩水甘油醚		略>1.2
7	间苯二酚二缩水甘油醚		10
8	均苯三酚三缩水甘油醚		20
9	季戊四醇双缩水甘油醚		9

① G代表缩水甘油基 CH_2—CH—CH_2—（CH_2与CH之间经O相连成环）。

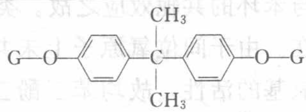
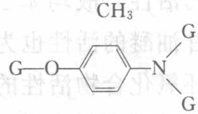
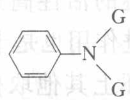
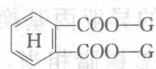
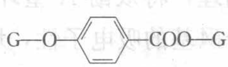
由表2-4可见，在缩水甘油醚键的邻位有羟甲基存在时，有利于提高该环氧基的开环活性。如在双酚A双缩水甘油醚环氧基的邻位引入一个羟甲基，活性提高9倍；如在其中两个环氧基的邻位引入两个羟甲基，活性提高19倍。这类树脂可在室温快速固化，甚至可作为在−10℃左右低温固化的环氧胶黏剂。这不仅是因为羟甲基具吸电子性，由于电子效应的传递，影响到醚键上氧原子的未共享电子对倾向于苯环，从而有助于提高环氧基的活性；而且由于含羟基物质对使用胺类固化剂固化的环氧树脂开环有促进作用，故活性大大增加；相反，在双酚A双缩水甘油醚环氧基的邻位引入四个溴原子时，会降低环氧基的活性，这显然是溴原子的存在，降低了醚键上氧原子的未共享电子对与苯环的共轭效应之故。类似的道理在单环多元酚缩水甘油醚中也存在。由于间位氧原子上未共享电子对与苯环的共轭效应，大大加强环氧基的活性，故均苯三酚三缩水甘油醚显示最高的活性。间苯二酚二缩水甘油醚的活性也为双酚A型环氧树脂的10倍。

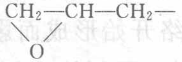
邻羟甲基对环氧化合物活性的影响在脂肪族结构中也存在，如季戊四醇双缩水甘油醚的活性高达双酚A型环氧树脂的9倍，因此羟基对胺固化剂的促进作用也是十分重要的。至于两个苯环之间二价基不同的影响，比苯环上其他取代基的影响要小。例如，将双酚A型环氧树脂苯环之间的异亚丙基换成次甲基时，双酚A型环氧树脂的活性与双酚F型环氧树脂相当，由于甲基的斥电子性，后者的活性略大于前者。同理，将双酚A型环氧树脂中的异亚丙基换成强极性的砜基时，由于砜基的吸电子性，增加了环氧基的开环活性，其活性超过双酚F型环氧树脂。应当指出，反应活性与反应程度不应混淆，如均苯三酚三缩水甘油醚的活性比间苯二酚二缩水甘油醚大一倍，但由于其官能度较高，随着三维网络开始形成而影响分子链的活动能力，在室温凝胶后活性逐渐被冻结，限制其反应程度。相比之下，间苯二酚二缩水甘油醚的反应活性相当高，也可以室温达到相当高的反应程度，故可配制成一种室温固化的快速修补用胶黏剂，用于航空工业部门。对于官能度高的环氧树脂，其反应程度是应当引起注意的。

(3) 其他缩水甘油基型环氧树脂的结构和性能　除缩水甘油醚型环氧树脂外，其他缩水甘油基型环氧树脂也在环氧树脂胶黏剂配方中

成为有用的品种。例如缩水甘油酯型环氧树脂。一般都具有黏度低、活性高、胶接强度大的优点，固化制品的电性能、耐候性和光学透明性也不错，可作为环氧树脂胶黏剂的基料或稀释剂。又如缩水甘油胺型环氧树脂，黏度低、活性高，可与缩水甘油醚型环氧树脂混用。以双酚 A 型环氧树脂为标准，其他缩水甘油基型环氧树脂的相对活性见表 2-5。由表 2-5 可知，缩水甘油醚环氧树脂的开环活性大约比双酚 A 型环氧树脂高一倍，而缩水甘油胺环氧树脂的活性则为双酚 A 型环氧树脂的 4～5 倍。

表 2-5 其他缩水甘油基型环氧树脂的相对活性

序号	名 称	结构式①	相对活性
1	双酚 A 双缩水甘油醚		1
2	对(*N*,*N*-二缩水甘油基)-氨基苯酚缩水甘油醚		5
3	*N*,*N*-二缩水甘油基苯胺		4
4	四氢化苯二甲酸二缩水甘油酯		2
5	对(缩水甘油基)羧基苯酚-缩水甘油醚		2

① G 代表缩水甘油基  。

(4) 脂环族环氧树脂和脂肪族环氧化物　在脂环族环氧树脂中，环氧基大都直接位于脂环骨架上，具有结构紧密的特点。固化制品的热变形温度较高，耐化学药品性及耐候性也很突出。不少脂环族环氧树脂是低黏度液体，可作为高黏度环氧树脂的活性稀释剂，并不影响性能。

与双酚A型环氧树脂不同，脂环族环氧树脂对脂肪族胺类反应活性很低，咪唑及叔胺几乎不固化脂环族环氧树脂。从结构上看，脂环族环氧树脂的环不具有共轭结构，其上的环氧基也不与极性基团相连，与环氧基相邻的键一般都具有斥电子性，因而脂环族的环氧基不缺电子，也就不易受亲核试剂的进攻。就脂肪族环氧树脂的环氧基而言，也不与极性基团相连，但环氧基不在脂环上，位于柔性脂肪链的中间或位于侧链，因此反应活性稍大，可用芳香胺在含羟基化合物促进的条件下固化。

此外，环氧化烯烃由于结构与缩水甘油基环氧树脂不同而造成性能的差异，在胶黏剂配方设计时应予以重视。

(5) 非双酚A型环氧树脂性能　除双酚A型环氧树脂经常使用外，为了达到胶黏剂的某些性能指标，常常要用到其他类型的环氧树脂，因此有必要在这里对几种比较有用的品种作一简单的介绍。

① 环氧化线型酚醛树脂　由于它提高了官能度（平均2.5～5.8）而增加了固化制品的交联度，常用于耐热胶黏剂配方。这种树脂室温固化程度不太高，需要高温后处理。树脂中常含有少量酚羟基，往往引起环氧基开环自聚，存放期较短，活性也较大。环氧化酚醛的黏度较高，常与低黏度的其他环氧树脂混用。

② 1,1,2,2-四（对羟苯基）乙烷四缩水甘油醚　平均官能度为3.2～3.5，用于200～250℃耐热性能高的场合，熔点80℃左右，常与其他环氧树脂混用。

③ 对羟基苯甲酸缩水甘油酯型环氧树脂　它黏度低，活性高，粘接强度大，电性能好，可用于电气工业。

④ 氨基四官能环氧树脂　实际官能度为3～3.5。固化后树脂交联密度高，在高温下热稳定性好。

⑤ 双（2,3-环氧基环戊基）醚　这是一种顺、反异构体的混合物。顺便指出，有的文献中把这种化合物说成是具有顺式、反式、顺-反式三种异构体，这显然是错误的。其中顺式异构体是低熔点固体，熔区为40～60℃；反式异构体是低黏度液体，25℃时为0.03～0.05Pa·s。在无促进剂存在下树脂凝胶时间较长，如添加0.5%左

右辛酸亚锡等促进剂则可缩短凝胶时间而不影响性能。用该树脂配成的胶黏剂固化后强度高，韧性好，既可用于耐热场合，也可配成优良的导电胶黏剂。

⑥ 环氧化聚丁二烯树脂　随聚丁二烯类型不同而有低黏度或高黏度等不同品种，可用酸酐固化。由于其中除了环氧基外还存在不饱和双键，可作为良好的改性剂以改进环氧树脂的柔性，可用于铜箔印刷电路层压板的粘接。

⑦ 季戊四醇双缩水甘油醚　实际官能度比 2 略大，固化活性高，可溶于水，与其他环氧树脂混用时有助于降低体系黏度，并可粘接潮湿的表面而显示良好的粘接性能。

从上述各类环氧树脂的结构和性能可以看出，树脂的黏度、软化点、环氧值是胶黏剂的重要技术指标。为便于查找，现将部分常用环氧树脂的主要技术指标列于表 2-6。

表 2-6　部分常用环氧树脂的主要技术指标

牌号	外　观	黏度/Pa·s	软化点/℃	环氧值
E-51	浅黄色至浅棕色高黏度透明液体	11～14(优等品)(25℃) 7～20(一等品) 6～26(合格品)		0.48～0.54
E-55	浅黄色透明黏性液体	5～7(25℃)		0.54～0.56
E-56	略微淡黄色透明黏性液体	4～6(25℃)		0.55～0.57
E-42	黄色至琥珀色高黏度液体		21～27	0.38～0.45
E-44	黄色至琥珀色高黏度液体	20～40(25℃)	12～20	0.41～0.47
E-20	黄色至琥珀色透明固体		64～76	0.18～0.22
E-35	黄色至琥珀色透明液体	—	20～35	0.30～0.40
E-12	黄色至琥珀色透明液体	—	90～102 优等品 85～104 一等品 85～106 合格品	0.09～0.15
F-76	橙黄色黏稠液体	20～27(75℃)		0.75～0.77
F-44	浅黄色固体		≤40	0.40
F-46	浅黄色固体		≤70	>0.44
JF-43	黄色至琥珀色固体		65～75	0.40～0.48

续表

牌号	外 观	黏度/Pa·s	软化点/℃	环氧值
JF-45	黄色至琥珀色固体		55～65	0.42～0.50
AFG-90	棕色黏稠液体	1.6～2.3(25℃)	—	0.85～0.95
TDE-85	浅黄色黏稠液体	1.5～2.0(25℃)		0.85
BE-4	浅黄色至琥珀色液体		17～25	0.38～0.45
BE-1938	浅黄色至琥珀色液体		25～32	0.34～0.41
BE-2620	浅黄色至琥珀色固体		60～70	0.18～0.22
HBE	浅黄色透明液体		63～66	0.23～0.27
712	浅黄色黏稠液体	25～60(40℃)		0.40～0.50
731	黄色黏稠液体	0.8(25℃)		0.60～0.65
732	白色固体粉末		60～63	0.60～0.65
FA-68				0.68～0.72
AG-80	红棕色至琥珀色黏稠液体	8.0～120(25℃)		0.70～0.80
EA-70	浅黄色透明液体	≤0.3(25℃)		≤0.70
A95	白色结晶粉末			0.90～0.95
W-95(300#)	白色结晶体			0.95
W-95(400#)	琥珀色液体	0.038(25℃)		0.95
双酚 S	白色结晶固体		162～163	≥0.40

2.1.2 配合剂

2.1.2.1 固化剂

环氧树脂加入适量固化剂后，线型结构的环氧树脂分子交联成网状结构的环氧树脂大分子，而使其胶黏剂显示出各种优异性能。因此，固化剂是构成环氧树脂胶黏剂不可缺少的重要组分。其种类繁多，可以根据它所要求的固化温度大致分为室温固化剂、中温固化剂和高温固化剂。一般来说，可室温固化的有脂肪族多元伯胺、肿胺以及低分子聚酰胺等。芳族多元伯胺及叔胺、咪唑为中温固化剂，酸酐类则为高温固化剂。环氧树脂胶黏剂常用的部分固化剂见表 2-7。

除表中的固化剂外，还有一些高聚物固化剂，如酚醛树脂等。

表 2-7 环氧树脂胶黏剂常用的部分固化剂

名称	英文缩写或组成	状态	用量/(g/100g 树脂)	固化条件
乙二胺	EDA	有刺激性臭味，淡黄色液体	6~8	室温 1 天或 80℃，3h
二亚乙基三胺	DTA	有刺激臭味，淡黄色液体	8~11	室温 1 天或 100℃，2h
三亚乙基四胺	TTA	无色黏稠液体	9~11	室温 2~7 天或 100℃，2h
多亚乙基多胺	PEDA	棕色黏稠液体	14~15	室温 2~7 天或 100℃，2h
三乙醇胺			10	120~140℃，4~6h
间苯二胺	MPDA	淡黄色结晶	14~16	120~150℃，2h
双氰胺		白色结晶	6	150℃，4h
105 缩胺	改性苯二甲胺	浅黄色油状液体	12~14	室温
苄基二甲胺			6	80℃，3h
咪唑		结晶固体	3~5	60~80℃，6~8h
2-乙基-4-甲基咪唑		常温下为过冷液体	2~5	60~80℃，6~8h
2-甲基咪唑		结晶固体	3~5	60~80℃，6~8h
704	2-甲基咪唑与环氧丙烷丁基醚反应物	棕黑色液体	10	70℃，6h
邻苯二甲酸酐	PA	白色结晶	30~45	130℃， 2h，再 150℃，4h
顺丁烯二酸酐	MA	白色结晶	30~40	160~200℃，2~4h
308 酸酐	桐油改性顺丁烯二酸酐		20	80℃， 2h， 再 100℃，5h
均苯四甲酸酐	PMDA	白色粉末	50~60	180℃，15min
六氢邻苯二甲酸酐	HHPA	玻璃状固体	80	80℃，1h，再 200℃，1h 或 150℃，4h
203	亚油酸二聚酯与二亚乙基三胺反应物	棕黄色液体	40~100	80℃，1h，再 200℃，1h，或 150℃，4h
300	亚油酸二聚酯与三亚乙基四胺反应物	棕红色液体	40~100	80℃，1h，再 200℃，1h，或 150℃，4h

续表

名　称	英文缩写或组成	状　态	用量/(g/100g树脂)	固化条件
3051	亚油酸二聚酯与四亚乙基五胺反应物	棕红色液体	40～100	80℃,1h,再200℃,1h,或150℃,4h
400	二聚桐油酸与二亚乙基三胺反应物	棕红色稠液	40～100	80℃,1h,再200℃,1h,或150℃,4h
500	二聚桐油酸甲酯与三亚乙基四胺反应物	棕黄色液体	40～100	80℃,1h,再200℃,1h,或150℃,4h
600	己内酰胺与二亚乙基三胺反应物	棕黄色液体	20～30	80℃,1h,再200℃,1h,或150℃,4h
650	低分子量聚酰胺树脂(又称H-4固化剂)	棕色液体	80～100	常温或65℃,3h
651	低分子量聚酰胺树脂	浅黄色液体	45～65	常温或65℃,3h

2.1.2.2 增韧剂

环氧树脂固化后脆性较大，往往需要加入增韧剂改进韧性。按其是否参与固化反应可分为惰性增韧剂和活性增韧剂。惰性增韧剂也叫做增塑剂。惰性增韧剂加入环氧树脂中只是物理混合，并不参与固化反应，时间长了可能会离析，用量一般为5%～20%。常用的惰性增韧剂有邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三丁酯等高沸点液体物质。惰性增韧剂的加入可使胶黏剂的黏度降低，适当延长胶的适用期。活性增韧剂既能参与环氧树脂的固化反应，又可起增韧作用。常用的活性增韧剂为液体聚硫橡胶、液体丁腈橡胶、液体氯丁橡胶、液体聚醚等。

2.1.2.3 稀释剂

环氧树脂胶黏剂较黏稠，为便于操作，可加入稀释剂稀释。稀释剂有惰性稀释剂和活性稀释剂两类。胶黏剂的溶剂都能作稀释剂用。用溶剂作稀释剂时，不参与固化反应，最终要从胶层中挥发出去的称

为惰性稀释剂。应选择溶解性强，易从胶黏剂中挥发出来的溶剂，以防溶剂包藏于固化了的胶层中而降低胶接强度。但室温固化胶黏剂最好不使用溶剂。此外，还要尽可能选择低毒性溶剂，以免对环境和人体造成危害。常用的惰性稀释剂有邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三乙酯等；溶剂有丙酮、丁酮、甲苯、二甲苯、甲乙酮、环已酮、正丁醇等。

活性稀释剂能够参与固化反应，可成为交联结构的组成物。这类稀释剂主要有环氧基化合物或低黏度的环氧树脂。其用量一般不大于5%～10%。常用的活性稀释剂有丁基缩水甘油醚、甘油环氧树脂、间苯二酚双缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲酚类缩水甘油醚等。

2.1.2.4　填充剂（填料）

根据产品的要求，在环氧树脂胶黏剂中加入适当填料，不仅可以相对地减少树脂的用量，降低成本，还可以改善胶黏剂的物理力学性能。许多有机物和无机物都能作填充剂，但常用金属粉、金属氧化物粉、某些矿物粉、玻璃粉、黏土等，也可以使用石棉纤维、玻璃纤维、玻璃布及合成纤维织物。

填充剂使用前必须使其充分干燥，除去吸收的水分和其他气体。水分会影响胶对填充粒子的润湿性。润湿不好的填充粒子会导致胶接强度的降低。还应注意，填充剂的颗粒要细而均匀，用量应适当，一般为树脂量的3%～20%。常用填充剂及其作用见表 2-8。

表 2-8　常用的填料

名　称	作　用	参考用量/%
石英粉	提高硬度，降低成本，绝缘	50～100
氯化铝粉	提高粘接强度和硬度	20～80
钛白粉	提高黏附力，增白，介电，耐老化	30～100
云母粉	提高强度和耐热性及吸湿稳定性，并可降低成本、绝缘	20～25
氧化铁粉	提高粘接强度	50～80
生石灰	吸水	30～50
氧化锌粉	提高粘接强度	30～50
三氧化二硼粉	提高耐热性	50～80
三氧化二锑粉	提高耐热性，并具阻燃性	10～30

续表

名称	作用	参考用量/%
五氧化二砷粉	增强高温耐老化性	30～50
三氧化二铬	提高耐腐蚀性	20～30
二硫化钼	提高耐磨性	20～100
氧化铍粉	增加导热性	30～50
石墨粉	增加耐磨性、导热性、导电性	20～80
铬酸锌	耐盐雾	
硼酸锌	具有阻燃性	
硅酸铝	增加吸温稳定性	
立德粉	增加黏度,降低收缩率	40～80
滑石粉	提高润滑性,降低成本	20～80
石棉粉	提高耐热性	10～50
金刚砂	提高硬度	40～100
白炭黑	增加触变性、分散性	1～10
瓷粉	提高耐电弧性	40～80
膨润土	增加触变性	30～60
陶土	提高强度,降低成本	30～90
轻质碳酸钙	增加黏度,降低成本,增白	10～50
铁粉	导热,增黏	40～200
铜粉	导热和导电性	100～200
锌粉	提高粘接强度,加速固化反应	30～100
铝粉	提高粘接强度,耐高温,导热	20～100
银粉	导电性	200～300
水泥	增加黏度,降低成本	50～150
羰基铁粉	增加导磁性	50～60
玻璃纤维	提高强度,抗冲击性和耐久性	10～40
石棉纤维	提高抗冲击强度和耐热性	10～30
碳纤维	提高强度和耐烧蚀性	10～40
炭黑	导热,导电,着色,耐老化	30～100

2.1.2.5 偶联剂

偶联剂是分子两端含有性质不同基团的化合物，其分子的一端可与被粘物表面反应，另一端与胶黏剂分子反应，以化学键的形式将被粘表面与胶黏剂紧密地连接在一起。

偶联剂使用较多的是有机硅偶联剂，如γ-氨丙基三乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-硫醇丙基三乙氧基硅烷等，见表2-9。

表 2-9　有机硅烷偶联剂

牌号	名　称	化学结构式
KH-550	γ-氨基丙基三乙氧基硅烷	$H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$
KH-560(A-187、KBM-403)	γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷	$CH_2—CH—CH_2—OCH_2—CH_2—CH_2Si(OCH_3)_3$（$CH_2$ 与 CH 间以 O 相连成环）
KH-570(A-174、KBM-503)	γ-甲基丙烯酸酯丙基三甲氧基硅烷	$H_2C{=}C(CH_3)—C({=}O)—C—(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
KH-580(Z-6062)	γ-硫醇丙基三乙氧基硅烷	$HS—(CH_2)_3—Si(OC_2H_5)_3$
KH-590(V-TPS)	乙烯基三叔丁基过氧化硅烷	$H_3C{=}CHSi[OOC(CH_3)_3]_3$
702	β-羟乙基-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷	$(HOCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$
南大-42	苯胺甲基三乙氧基硅烷	$C_6H_5NHCH_2Si(OC_2H_5)_3$
B-201	二亚乙基三氨基丙基三乙氧基硅烷	$H_2N—(CH_2)_2—NH—(CH_2)_2—NH—(CH_2)_3—Si(OC_2H_5)_3$
南大-73	苯胺甲基三甲氧基硅烷	$C_6H_5NHCH_2Si(OCH_3)_3$
NS	α-甲基三乙氧基硅烷	$H_2C{=}CCH_3C({=}O)OCH_2Si—(OC_2H_5)_3$
A-151	乙烯基三乙氧基硅烷	$H_2C{=}CHSi(OC_2H_5)_3$
A-172	乙烯基三(β-甲氧乙氧基)硅烷	$H_2C{=}CHSi(OC_2H_4OCH_3)_3$

理论上讲，偶联剂只需在被粘表面构成一个单分子层即可。因此偶联剂的用量很少，一般为0.1%～3%。可以直接将它加到胶液里，也可以将偶联剂配制成稀溶液浸渍或涂在被粘物表面。然而，对不同的胶黏剂和被粘物体系，应选用不同的偶联剂。这是因为品种不同的偶联剂在性能上是有差异的。例如，γ-氨基丙基三乙氧基硅烷适合环氧树脂胶黏剂，但对聚酯胶黏剂则效果不够理想。实际操作中，人们应根据胶黏剂的用途和性能来选择使用偶联剂。

2.1.2.6　阻燃剂

为提高环氧树脂胶黏剂的阻燃性能，可以加入阻燃剂，常用的阻燃剂为三氧化二锑、磷酸三乙酯、硼酸锌、氢氧化铝、氯化石蜡等。

2.1.2.7　着色剂

为改变胶黏剂的颜色，可加入着色剂。国内已有白、黄、红、绿、蓝、棕黑色等，这些着色剂能使环氧树脂染上均匀、规则、色泽稳定、漂亮的颜色。人们可根据应用范围选择合适的着色剂。

2.2　环氧树脂固化原理

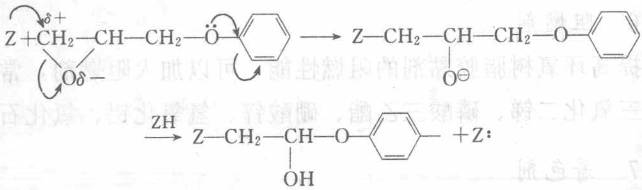
固化反应本质上涉及环氧树脂大分子链中环氧基的开环反应。由于开环反应没有小分子放出，不会在胶层或粘接界面形成气泡，因而不必加压固化。开环反应通常要在固化剂参与下进行，因而固化制品的性能不仅取决于环氧树脂的类型、结构，在很大程度上还与固化剂的类型与结构有关。按固化剂的结构，可分为碱性及酸性两类：前者包括脂肪族二胺或多胺、改性多胺、芳胺以及双氰双胺、咪唑类化合物；后者如有机酸、酸酐及三氟化硼络合物等。有的固化剂可在低温（−5℃）或常温下使环氧树脂初步固化；有的固化剂只有在高温下才使环氧树脂固化。为了能从理论上掌握环氧树脂的固化原理，有必要对环氧化物的开环反应进行探讨。

2.2.1　环氧树脂中环氧基的开环反应

从化学结构看，环氧基是一个三元环醚，环的键角平均为60°，比正常的四面体碳的109.5°键角或开链醚的二价氧的110°键角要小得多。由于原子所处的位置不能使轨道有最大的交叠，因此这类键比一般的醚键要弱，即环氧基的稳定性差，容易开环。

环氧基的开环反应，随固化剂本身的碱性或酸性差异而有不同的历程。

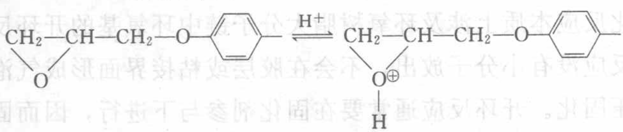
在碱性条件下环醚与普通醚不一样，可开环。碱性固化剂起亲核试剂的作用，它所攻击的是环醚本身。以双酚A环氧树脂为例：



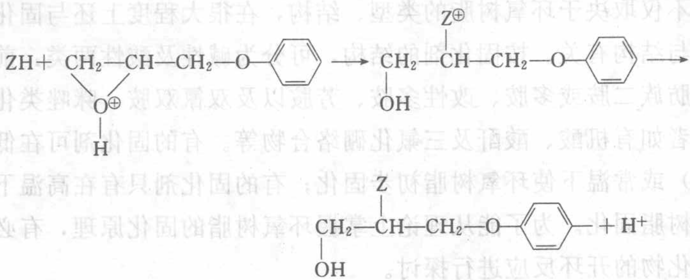
（Ⅰ）

式中，Z 代表亲核试剂，它进攻环醚上的 $C^{\delta+}$ 原子。顺便指出，在合成各种缩水甘油基树脂时，正是基于亲核试剂对单体环氧氯丙烷的进攻，发生加成反应，再经碱作用闭环而得。

酸催化环氧基开环的历程与碱催化的情况不一样。在酸作用下环醚和普通醚一样，易转化为质子化的环醚，然后再与亲核试剂作用。仍以双酚 A 型环氧树脂为例：



（Ⅱ）



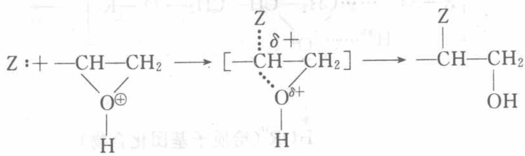
（Ⅲ）

这里，ZH 表示亲核试剂。可以看出，在酸催化环氧基开环反应的过程中，中性分子 ZH 已能使质子化环醚的环打开；而在碱催化环氧基开环时，未质子化环氧化物的活性低（相对于质子化环氧基而言），要用碱性较强、亲核性较强的试剂来补偿。例如所用的胺类固化剂要有足够的碱性。

下面再讨论环醚开环反应的取向问题。因为在绝大多数环氧树脂中，环氧基都具有不对称结构，所以三元环醚中的两个碳原子是不等同的。那么优先进攻哪一个呢？结论是优先的进攻点主要随反应是酸催化还是碱催化而定。一般来说，酸催化开环中，亲核试剂进攻取代较多的碳，而在碱催化开环中则进攻取代较少的碳。实

验证明，不论酸催化开环或碱催化开环，一般遵守 SN_2 机理，因而在过渡状态中都包括键的断裂和形成。在酸催化开环时，质子化使碳氧键进一步削弱，键的断裂比键的形成更甚一些，离子基团所带走的电荷比亲核试剂带来的电荷更多一些。这就使碳获得相当程度的正电荷。同时，由于离去基团与亲核试剂之间离得较远，主体障碍显得不重要，过渡态的稳定性主要由电子因素而不是由主体因素决定，故进攻不发生在位阻较小的碳上，而是发生在最能容纳正电荷的碳上：

酸催化的 SN_2 开环

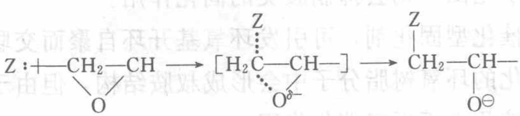

(Ⅳ)

键的断裂超过键的形成

正电荷在碳上

在碱催化开环时，亲核试剂是一个碱性的试剂，离去基团也是一个碱性的负离子，链的断裂和键的形成差不多平衡。这时反应活性像通常一样，是由立体因素所控制的，故进攻发生在位阻较小的碳上：

碱催化的 SN_2 开环


(Ⅴ)

键的形成与键的断裂平衡

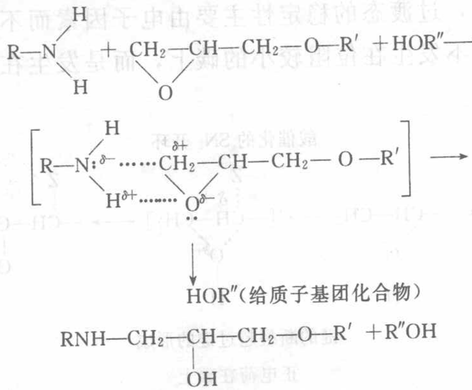
碳上没有特定的正电荷

2.2.2 有机胺类固化剂固化机理

有机胺是氨的衍生物，视氮原子上取代基数目不同分为伯胺、仲胺和叔胺；视分子中氮原子数目的不同又可分为单胺、二胺和多胺；按结构又可分为脂肪胺、脂环胺和芳香族胺类。

已知伯胺对环氧树脂的固化作用是按亲核加成机理进行的。氨基上每一个活泼氢都可打开一个环氧基，使之交联固化。与此同时，原来的胺转化为次一级的胺。固化时胺参加交联结构，因此形成杂聚物。

深入研究表明，如果体系不存在羟基或其他给质子基团，那么胺类和环氧基几乎不发生反应。这一点与上面的理论分析是完全一致的。事实上，双酚A型环氧树脂本身总有一些羟基存在，因而容易发生反应。若在固化体系中加入含有给质子基团的化合物（如酚类），则可促进胺类固化。其机理可用下式描述：



（Ⅵ）

而且，各种羟基化合物对胺固化的促进作用，按羧酸＞苯酚＞醇类次序；醇类中按伯醇＞仲醇＞叔醇次序。在胶黏剂配方中，有时加入这类促进剂，可加速室温固化；反之，如果固化体系中有羰基、氰基、硝基等吸电子基团，则会抑制胺类的固化作用。

叔胺属催化型固化剂，可引发环氧基开环自聚而交联；虽然用伯胺或仲胺固化的环氧树脂分子中会形成叔胺结构，但由于立体阻碍效应，此种叔胺几乎不再起催化作用。

胺类固化剂若是多胺，用量亦需符合当量关系：

胺用量(phr)＝胺当量×环氧值＝胺分子量/活泼氢数×环氧值

式中　phr——100份环氧树脂中胺用量的份数。

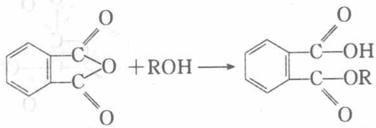
为得到适宜的工艺性能，常过量10%左右。芳香胺碱性较弱，又有位阻，单独使用时要加热固化，但可被醇、酚、三氟化硼、辛酸亚锡等加速。多胺类化合物有刺激性，可与环氧乙烷、丙烯腈、二聚亚油酸等反应而改性。商品DMP-30（2,4,6-*N*,*N*-二甲氨甲基苯酚）对改性多胺的活性有促进作用。有一类改性胺是由酮类与多元伯胺反应制得的产物，即酮亚胺，与环氧树脂混合后隔绝空气相当稳定，遇

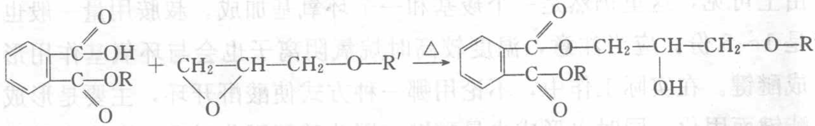
水立即恢复为原来的多元伯胺，可用于潮湿环境中固化的粘接场合。

2.2.3 有机酸酐固化处理

酸酐很难直接与环氧基作用，一般先要打开酸酐的环。酸酐开环通常有两种形式。

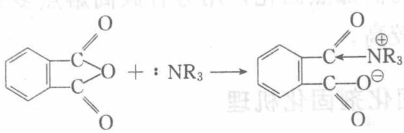
其一，酸酐受活泼氢化合物的影响而开环。一般双酚 A 型环氧树脂中有羟基，可以打开酸酐的环。加入含羟基的化合物如乙二醇、丙三醇、端羟基聚醚等可加速酸酐开环。酸酐开环反应产生的羟基，再与环氧基加成，形成酯基。一个羧基与一个环氧基加成，这是酸酐固化的主要形式。以苯酐为例：

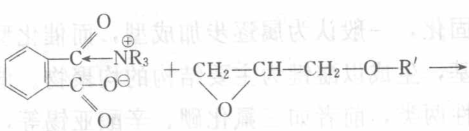

（Ⅶ）

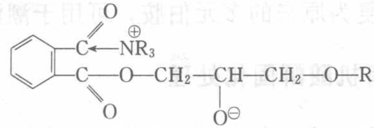

（Ⅷ）

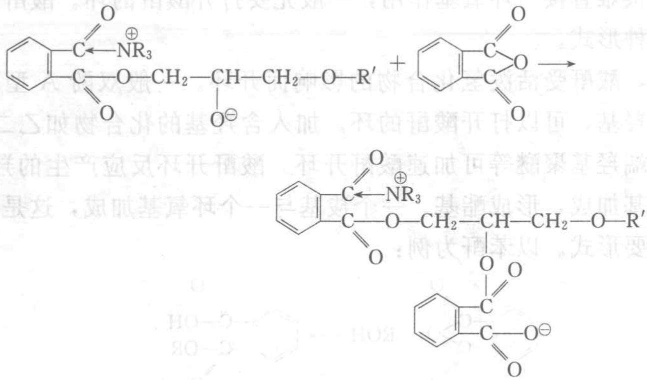
酯化反应生成的羟基，可进一步使酸酐开环。故一般活泼氢化合物用量为 1～5 份。应当注意，若固化温度较高，羟基也可催化环氧基开环，生成醚键为主的结构，这里是醚化反应。

其二，酸酐受叔胺影响而开环。叔胺可与酸酐结合并开环成羧酸盐离子（Ⅸ）；羧酸盐离子可打开环氧基形成酯键，同时形成烷氧阴离子（Ⅹ）；烷氧阴离子和酸酐反应再生成酯（Ⅺ）。重复上述反应，导致生成含酯键结构的固化产物。以苯酐为例：


（Ⅸ）




（Ⅹ）


（Ⅺ）

由上可见，这里仍然是一个羧基和一个环氧基加成。叔胺用量一般也是1～5 份。应当注意，温度较高时烷氧阴离子也会与环氧基作用形成醚键。在实际工作中，不论用哪一种方式使酸酐开环，主要是形成酯键而固化，同时也形成少量醚键。因此酸酐固化时不一定按当量计算，酸酐通常使用环氧当量的 70%～90%即可，可按下式计算：

$$W=KA_{E}E_{V}$$

式中 W——每 100g 环氧树脂所需酸酐的质量，g；

A_{E}——酸酐当量；

E_{V}——环氧值；

K——系数，在 0.7～0.9 之间，由经验决定。

酸酐类固化剂本身熔点较高，而双烯加成改性的顺酐则为液态，但不论熔点如何均需加热固化，用芳香族高熔点多元酸酐固化的环氧树脂制品耐热性较高。

2.2.4 催化型固化剂固化机理

前述胺固化及酸酐固化，一般认为属逐步加成型，而催化型固化剂的作用在于打开环氧基，生成以醚键为主要结构的均聚物。催化型固化剂亦可分酸性和碱性两类，前者如三氟化硼、辛酸亚锡等，后者

如叔胺、咪唑等。

叔胺对双酚 A 型环氧树脂反应活性大，黏附性好，但耐热性较低。一般认为，叔胺中氮原子上未共享电子对可进攻环氧基上 $C^{\delta+}$ 原子形成一个负离子中心，体系中羟基的存在可使环氧基上的 C—O 键极化，有利于 $C^{\delta+}$ 原子和叔胺形成活性中心，遇环氧基形成负离子中心的转移。这个转移过程也是链增长和交联的过程。最终的活性中心往往被冻结在交联网络之中而不再继续反应。

决定叔胺类活性的主要因素是氮原子取代基的位阻效应和氮原子上电子云密度。其中位阻对活性的影响更大。除叔胺催化剂外，2-乙基-4-甲基咪唑毒性低，与环氧树脂混容性好。双氰双胺可与双酚 A 型环氧树脂配成单组分体系，适用期可达半年到一年，加热立即固化，故称潜伏型固化剂，胶接强度也很好。

三氟化硼络合物是一类重要的固化剂。硼原子有空电子轨道，可以接纳配位电子，可与含氧、氮的化合物络合。因为给电子体碱性越强，形成的络合物也越稳定，所以三氟化硼和胺的络化物活性较低。它与环氧树脂混合后室温下很稳定，而在高温便自动分解，迅速使环氧树脂固化，所以也是一种潜伏型固化剂。三氟化硼的胺络合物固化环氧树脂的机理是阳离子链式反应机理，固化产物结构中也是醚键占主要优势。

2.2.5 高分子固化剂

高分子固化剂实质上是利用它们与环氧树脂的混容性好并给予固化制品改性，同时高分子物中的活泼基团也可与环氧基团作用而使之固化。如低分子聚醚胺是亚油酸或桐油酸二聚体与脂肪族多胺（如二亚乙基三胺）反应的产物，由于其中有多余氨基，其固化机理与胺类相同。又如酚醛树脂中的多元酚基、聚硫化合物中的多元巯基、改性尼龙中的羟甲基、羧基橡胶中的多元羧基、聚酯树脂中的羧基和羟基等，均可与环氧基作用。由于高分子固化剂活性较小，常伴随其他促进剂使用，故这里不再重复。

除了上述讨论的固化剂及固化反应机理以外，还有几种有用的固化剂，其固化机理尚未完全清楚，可能不限于某一种历程，有待大家

共同探讨。如双氰双胺、金属盐类及多异氰酸酯等。

值得注意的是，本节仅讨论了环氧树脂的结构及固化的一般原理，而实际生产中往往比这里讨论的要复杂得多。

2.3 胶黏剂的配方设计

配方设计在胶黏剂制备和应用中占有重要地位。它既是胶黏剂获得所需性能的主要途径，又是胶黏剂适应用途的必要手段。合理的配方设计能保证胶黏剂性能优良，工艺性能良好，生产成本较低并满足使用要求，获得最佳的经济效益。因此，在制备胶黏剂时必须重视配方设计。

配方设计涉及配方组分（原料）的品种、类型、用量和制备工艺，这些对胶黏剂的性能和应用都具有决定性的影响。

胶黏剂的配方设计，实质上就是在胶黏剂的主体成分中加入一定种类和数量的辅助成分或称配合添加剂，使胶黏剂获得所需要的性能，达到黏结的使用要求。

2.3.1 配方设计的基本原则

配方设计是充分运用添加组分（添加剂或助剂）的性能改善和提高树脂缺陷或不足的过程，必须进行精心的分析研究和反复试验才能设计出满足使用性能要求的配方，为此在配方设计时应坚持如下原则。

(1) 满足最终产品使用性能与耐久性的原则 胶黏剂制备过程中的选材、配方设计、配制、黏结与后处理等工序，最终目的就是制备出质量优良、满足应用要求的制品。配方设计的主要任务是弄清使用环境条件、使用性能要求，选择合适的黏料。

(2) 抓主要矛盾的原则 选定黏料后，通过对黏料性能的了解和分析，用于制备所需制品的树脂可能存在许多缺陷或不足，这时就应根据制品性能要求，找出主次矛盾加以解决，一般情况下，解决了主要矛盾，其他矛盾也迎刃而解。

(3) 充分发挥添加组分（添加剂或助剂）功能的原则 这是配方设计的中心任务，对添加组分选择力求要准，用量适当。要做到这一

点，除具有丰富的实践经验外，还要吸取前人的经验教训，弄懂各添加组分功能，结合应用性能要求与本身特性，制订几套用量方案，再进行试验加以确定，用一个添加组分能解决的绝不用两个组分。

（4）降低成本的原则　配方设计时，除考虑性能外，还必须认真考虑原材料的来源与成本。在同等性能条件下，要选择原材料来源广、产地近、价格低廉的品种。

2.3.2 配方设计的基本内容

首先应充分了解黏料性能特点，尤其是已选定黏料的优缺点，根据对材料使用性能的要求，找出黏料的不足或缺陷，并将要解决的问题按照主次加以排序；然后，选择改性技术或方法。黏料或树脂改性好后，再选定添加组分（又称为添加剂或助剂）并确定其用量。目前常用的添加组分（助剂）较多，既有无机物质，又有有机物质；既可以是大分子材料，也可以是小分子物质。具体有增强剂、填充剂、增韧剂、增塑剂、稳定剂、固化剂、着色剂、阻燃剂、抗氧剂等。针对黏料存在的缺陷选用添加组分并确定其用量，是配方设计的核心工作。通常要借鉴前人的配方设计经验教训，选定添加组分并确定其用量，必要时还要进行试验，以求配方设计合理，在确保最终制品使用性能的前提下，尽量降低成本。可以说，配方设计工作就是对添加组分的选用和用量进行确定的工作。以最少的组分、最合理的用量，设计出最佳配方，制备出性能优异的胶黏剂是配方设计的最终目标。

2.3.3 注意事项

① 胶黏剂的强度和韧性　前者是胶黏剂抵抗外力的能力，而后者是降低应力集中、抵抗裂纹扩展的能力。提高胶黏剂的强度和韧性有利于提高接头的胶接强度。

② 胶黏剂的模量和断裂伸长率　两者影响胶接接头的应力分布。低模量和高断裂伸长率的胶黏剂会大大提高“线受力”时的胶接强度。但是模量太低、断裂伸长率太大往往会降低内聚强度，反而使胶接强度降低。对这两种影响相反的因素，只有找到它们共同影响下的最佳值，才能得到最好的“线受力”胶接强度。

③ 胶黏剂的稳定性和耐久性　这是它抵抗周围环境（温度、湿度、老化、介质侵蚀等）使胶黏剂性能劣化和结构破坏的能力。对提高接头的耐热性、耐湿热性、耐老化性、耐腐蚀性及安全可靠性等有决定作用。

胶黏剂的性能与胶接性能既是相互关联又是相互制约的。必须综合考虑、全面权衡才能设计出所需环氧胶黏剂的最佳配方。

确定所需环氧胶黏剂关键性能的主要依据有以下几个方面。

① 按接头中胶层的受力状态和大小选择胶黏剂的性能。若为“面受力”，宜选用内聚强度和黏附强度大、韧性好的胶黏剂。若为“线受力”，则宜选用韧性好、模量较小、断裂伸长率较大的胶黏剂。受疲劳或冲击载荷时宜选用韧性好的胶黏剂。

② 按被粘物的性质选择胶黏剂。刚性大的脆性材料（如玻璃、陶瓷、水泥、石料等）宜用强度高、硬度和模量大、不易变形的胶黏剂。钣金件和结构件等坚韧、高强的刚性材料，由于承载大并有剥离应力、冲击和疲劳应力，宜用强度高、韧性大的结构胶黏剂。柔软及弹性材料（塑料薄膜、橡胶等）一般不用高强度环氧胶黏剂，应选用柔性大的环氧胶黏剂。极性小的材料（聚乙烯、聚丙烯、氟塑料等）应先经表面活化处理后再用环氧胶黏剂粘接。

③ 按使用温度选择胶黏剂。胶黏剂的玻璃化温度一般应大于最高使用温度。通用型环氧胶黏剂的使用温度为－40～80℃。使用温度高于150℃时宜用耐热胶黏剂。使用温度在－70℃以下时宜用韧性好的耐低温胶黏剂。冷热交变对接头破坏较大，宜用韧性好的耐高温胶黏剂。

④ 按其他使用性能要求选择胶黏剂。如耐水性、耐湿热性、耐老化性、耐腐蚀性、介电性等。

⑤ 按工艺要求（固化温度、固化速率、黏度、潮面或水中固化等）选择胶黏剂。

所选出的胶黏剂常常不能同时满足所有的要求，这就需要正确地判断哪些性能是所需胶黏剂的主要性能，哪些是次要性能，并按照确保主要性能，兼顾其他性能的原则设计胶黏剂配方。设计环氧胶黏剂配方，首先应根据使用性能和允许的固化工艺条件判断采用环氧胶黏

剂是否可行，在性能价格比上是否有优势。然后大体上按照以下步骤进行配方设计。

① 初步判断所需环氧胶黏剂的主要性能是哪些，次要性能是哪些。

② 本着确保主要功能，兼顾其他功能的原则，按照组分材料的结构和性能与胶黏剂性能的关系来确定胶黏剂的初步配方，还应考虑成本及组分材料的来源。先选配环氧树脂固化体系，按化学当量计算树脂和固化剂的理论用量。对催化剂和促进剂用量则参考经验数据。再选配其他助剂。参照经验数据或通过试配法选定初步用量（配比）。

③ 按照主功能最优、其他功能适当的原则对初步配方进行优化，经过综合权衡，最后定出最佳配方。

2.3.4 配方设计方法

（1）去除法——单组分调整配方设计法　在配方设计时，黏料中只需添加单一组分（助剂）就可完成配方的设计，这种配方设计一般常用去除法来确定添加组分及其用量。去除法的基本原理是：假定 $f(x)$ 在调整的区间 (a,b) 中只有一个极值点，这个点就是所寻求的物理性能最佳点。通常用 x 表示因素取值，$f(x)$ 表示目标函数。根据具体问题要求，在该因素的最优点上，目标函数取最大值、最小值或某种规定要求的值，这些都取决于该胶黏剂的具体情况。

在寻找最优试验点时，常利用函数在某一局部区域的性质或一些已知的数值来确定下一个试验点。这样一步步搜索、逼近，不断去除部分搜索区间，逐步缩小最优点的存在范围，最后找到最优点。

在搜索区间内任取两点，比较它们的函数值，舍去一个。这样使搜索区间逐渐缩小到允许误差范围之内。常用的搜索方法如下。

① 爬高法（逐步提高法）　适合于工厂小幅度调整配方，生产损失小。其方法是：先找一个起点 A（这个起点一般为原来的生产配方，也可以是一个估计的配方），在 A 点向该原材料增加的方向 B 点做试验，同时向该原材料减少的方向 C 点做试验。如果 B 点好，原材料就增加；如果 C 点好，原材料就减少。这样一步步改变，如爬

到 W 点，再增加或减少效果反而不好，则 W 点就是要寻找的该原材料的最佳值。

选择起点的位置很重要。起点选得好，则试验次数可减少；选择步长的大小也很重要，一般先是步长大一些，待快接近最佳点时，再改为小的步长。该爬高法比较稳妥，对生产影响较小。

② 黄金分割法（0.618 法） 该方法是根据数学上黄金分割定律演变来的。其具体做法是：先在配方试验范围（A,B）的 0.618 点做第一次试验，再在其对称点（试验范围的 0.382 处）做第二次试验，比较两点试验的结果（指制品的物理力学性能），去掉“坏点”以外的部分。在剩下的部分继续取已试点的对称点进行试验，再比较，再取舍，逐步缩小试验范围，达到最终目的。

该法的每一步试验都要根据上次配方试验结果决定取舍，所以每次试验的原材料及工艺条件都要严格控制，不得有差异，否则无法决定取舍方向。该法试验次数少，较为方便，适于推广。

③ 均分法 采用均分法的前提条件是：在试验范围内，目标函数是单调的，即应有一定的物理性能指标，以此标准作为对比条件。同时，还应预先知道该组分对胶黏剂的物理性能影响的规律，这样才能知道其试验结果，表明该原材料的添加量是多或少。

该法与黄金分割法相似，只是在试验范围内，每个试验点都取在范围的中点上，根据试验结果，去掉试验范围的某一半，然后再在保留范围的中点做第二次试验，再根据第二次试验结果，又将范围缩小一半，这样逼近最佳点范围的速率很快，而且取点也极为方便。

④ 分批试验法 分批试验法可分为均分分批试验法和比例分割分批试验法两种。

a. 均分分批试验法 把每批试验配方均匀地同时安排在试验范围内，将其试验结果比较，留下好结果的范围。留下的部分，再均匀分成数份，再做一批试验，这样不断做下去，就能找到最佳的配方范围。在这个窄小的范围内，等分点结果较好又相当接近时，即可中止试验。这种方法的优点是试验总时间短、速率快，但总的试验次数较多。

b. 比例分割分批试验法 与均匀分批试验法相似，只是试验点

不是均匀划分，而是按一定比例划分。该法由于试验效果、试验误差等原因不易鉴别，所以一般工厂常用均分分批试验法，但当原材料添加量变化较小，而胶黏剂的物理性能有显著变化时，用该法较好。

⑤ 其他方法

a. 分数法（即裴波那契搜索法） 先给出试验点数，再用试验来缩短给定的试验区间，其区间长度缩短率为变值，其值大小由裴波那契数列决定。

b. 抛物线法 在用其他方法试验，将配方试验范围缩小之后，还希望再继续精确时，可采用该法。它是利用做过三点试验后的三个数据，作此三点的抛物线，以抛物线顶点横坐标作为下次试验依据，如此连续试验而成。

（2）正交法——多组分调整配方设计法 正交设计法是应用数理统计原理科学地安排与分析多组分调整的一种设计方法。正交设计法的最大优点在于可大幅度减少试验次数，尤其是实验中变量调整越多，减少程度越明显，它可以在众多试验次数中，优选出具有代表性的配方，通过尽可能少的试验，找出最佳配方或工艺条件。有时最佳配方可能并不在优选的试验中，但可以通过试验结果处理，推算出最佳配方。

常规的试验方法为单组分调整轮换法，即先改变其中一个变量，把其他变量固定，以求得此变量的最佳值；然后改变另一个变量，固定其他变量，如此逐步轮换，从而找出最佳配方或工艺条件。用这种方法对一种三变量配方时，每个变量要求三个数值，常规设计时，要做 27 次试验方可，而用正交设计法，只需做 6 次试验即可。

① 正交表的组成 正交设计的核心是一个正交设计表，简称正交表。一个典型的正交表可由下式表达。

$$\mathrm{L}_M(b^K)$$

式中 L——正交表的符号；

K——试验中组分变量的数目，K 值的确定由不同试验而变；

b——每个变量所取的几个试验值数目，一般称为水平，水平值由经验确定，也可在确定前先做一些探索性小型试验，一般要求各水平值之间要有合理的差距；

M——试验次数。

一般经验确定 M 的大致规律为：二水平试验，$M=K+1$；三水平以上实验，$M=b(K-1)$。此规律并不全部适用，有时也有例外，如 $L_{27}(3^{13})$。具体可参照标准正交表。

正交表的最后一项为试验目的，即指标，是衡量试验结果好坏的参数。

常用的典型正交表如下。

二水平：$L_4(2^3)$、$L_8(2^7)$、$L_{12}(2^{11})$ 等。

三水平：$L_6(3^3)$、$L_9(3^4)$、$L_{18}(3^7)$ 等。

四水平：$L_{16}(4^5)$ 等。

具体正交表排布参见表 2-10～表 2-14。

表 2-10　二水平 $L_4(2^3)$ 正交表

试验号	列号			试验号	列号		
	1	2	3		1	2	3
1	1	1	1	3	2	1	2
2	1	2	2	4	2	2	1

表 2-11　二水平 $L_8(2^7)$ 正交表

试验号	列号							试验号	列号						
	1	2	3	4	5	6	7		1	2	3	4	5	6	7
1	1	1	1	1	1	1	1	5	2	1	2	1	2	1	2
2	1	1	1	2	2	2	2	6	2	1	2	2	1	2	1
3	1	2	2	1	1	2	2	7	2	2	1	1	2	2	1
4	1	2	2	2	2	1	1	8	2	2	1	2	1	1	2

表 2-12　二水平 $L_{12}(2^{11})$ 正交表

试验号	列号											试验号	列号										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	7	2	1	2	2	1	1	2	2	1	2	1
2	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	8	2	1	2	1	2	2	2	1	1	1	2
3	1	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	9	2	1	1	2	2	2	1	2	2	1	1
4	1	2	1	2	2	1	2	2	1	1	2	10	2	2	2	1	1	1	1	2	2	1	2
5	1	2	2	1	2	2	1	2	1	2	1	11	2	2	1	2	1	2	1	1	1	2	2
6	1	2	2	2	1	2	2	1	2	1	1	12	2	2	1	1	2	1	2	1	2	2	1

表 2-13　三水平 $L_9(3^4)$ 正交表

试验号	列号 1	列号 2	列号 3	列号 4	试验号	列号 1	列号 2	列号 3	列号 4	试验号	列号 1	列号 2	列号 3	列号 4
1	1	1	1	1	4	2	1	2	3	7	3	1	3	2
2	1	2	2	2	5	2	2	3	1	8	3	2	1	3
3	1	3	3	3	6	2	3	1	2	9	3	3	2	1

表 2-14　四水平 $L_{16}(4^5)$ 正交表

试验号	列号 1	列号 2	列号 3	列号 4	列号 5	试验号	列号 1	列号 2	列号 3	列号 4	列号 5
1	1	1	1	1	1	9	3	1	3	4	2
2	1	2	2	2	2	10	3	2	4	3	1
3	1	3	3	3	3	11	3	3	1	2	4
4	1	4	4	4	4	12	3	4	2	1	3
5	2	1	2	3	4	13	4	1	4	2	3
6	2	2	1	4	3	14	4	2	3	1	4
7	2	3	4	1	2	15	4	3	2	4	1
8	2	4	3	2	1	16	4	4	1	3	2

② 正交设计试验结果分析法　一个最佳的配方可能在所做的试验中，也可能不在其中，这就需要对试验结果进行分析处理而找出最佳配方。

试验分析可以解决三个方面的问题：第一对指标的影响，哪个组分主要，哪个组分次要，分清主次关系；第二各个组分因素以哪个水平为最好；第三各个组分因素用什么样的水平组合起来指标值最好。

目前常用的分析方法有两种，即直观分析法和方差分析法。

a. 直观分析法　计算每个水平几次试验取得指标的平均值，进行比较，找出每个因素的最佳水平；几个因素的最佳水平组合起来，即为最佳配方或工艺条件；另外，计算每个因素不同水平所取得的不同指标值差，何种因素不同水平之间指标差大，即为对指标最有影响的因素。

直观分析法直观、简便，但不能区分因素与水平的作用差异。

b. 方差分析法　其方法为通过偏差的平方和及自由度等一系列计算，将因素和水平的变化引起试验结果间的差异与误差的波动区分开来，这样分析正交试验的结果，对下一步试验或投入生产的可靠性

影响很大。

方差分析法是一种精确的计算方法，结果精确，但手段繁杂。

③ 正交设计实例——快速固化环氧结构胶的配方正交设计。

第一步，选择快速固化环氧胶黏剂组分。

考虑到胶黏剂的环保要求，在选用稀释剂（组分 A）与增韧剂（组分 B）的时候均采用了活性组分，活性稀释剂与活性增韧剂能够参与到环氧树脂的固化反应中去，挥发性小，符合目前环保的要求。偶联剂（组分 C）选用硅烷偶联剂。因为要求胶黏剂能够快速固化，毒性低，材料成本又不能太高，所以挑选了两种性能较好的改性脂肪胺 A（组分 D）与改性脂环胺 B（组分 E）。填料选用滑石粉，根据使用要求适当添加。在现场使用时可能需要胶黏剂有一定的触变性，所以在胶黏剂中添加适量的气相二氧化硅作为触变剂。

第二步，正交试验设计方案与结果。

为了确定各组分的配比，决定选用正交试验方法进行试验。通过两组正交试验，分别考察两种固化剂的性能，同时确定其他组分含量。

a. 改性脂肪胺固化剂 A 试验　取 E-51 环氧树脂 100 份为基础，其他各组分均与此相配比。考察稀释剂 A（3，6，9）、增韧剂 B（4，8，12）、偶联剂 C（0.5，1，1.5）、固化剂 A（20，30，40）四个因素，选用 $L_9(3^4)$ 正交表。正交试验结果及方差分析见表 2-15。

表 2-15　正交试验及结果

所在列	A	B	C	D	结果
因素	稀释剂	增韧剂	偶联剂	固化剂 A	拉剪强度/MPa
试验 1	3	4	0.5	20	7.93
试验 2	3	8	1	30	8.77
试验 3	3	12	1.5	40	8.32
试验 4	6	4	1	40	9.60
试验 5	6	8	1.5	20	7.23
试验 6	6	12	0.5	30	10.51
试验 7	9	4	1.5	30	10.58
试验 8	9	8	0.5	40	11.10

续表

所在列	A	B	C	D	结果
因素	稀释剂	增韧剂	偶联剂	固化剂 A	拉剪强度/MPa
试验 9	9	12	1	20	3.61
均值 1	8.340	9.370	9.847	6.257	—
均值 2	9.113	9.033	7.327	9.953	—
均值 3	8.430	7.480	8.710	9.673	—
级差	0.773	1.890	2.520	3.696	—

注：均值为每个因素不同水平试验的平均值。

通过分析可以看出，最佳组合为 A2B1C1D2，对照试验方案，该组合不存在，因此必须补做该最优条件下的试验，以确认指标是否最优。补做试验后，得拉剪强度为 12.04MPa，是最佳方案。

b. 改性脂环胺固化剂 B 试验　取 E-51 环氧树脂 100 份为基础，其他各组分均与此相配比。考察稀释剂 A（3，6，9）、增韧剂 B（4，8，12）、偶联剂 C（0.5，1，1.5）、固化剂 B（20，25，30）四个因素，选用 $L_9(4^3)$ 正交表。正交试验结果及方差分析见表 2-16。

表 2-16　正交试验及结果

所在列	A	B	C	D	结果
因素	稀释剂	增韧剂	偶联剂	固化剂 B	拉剪强度/MPa
试验 1	3	4	0.5	20	7.8
试验 2	3	8	1	25	17.4
试验 3	3	12	1.5	30	13.4
试验 4	6	4	1.5	25	18
试验 5	6	8	0.5	30	15.8
试验 6	6	12	1	20	6.8
试验 7	9	4	1	30	18.6
试验 8	9	8	1.5	20	6.6
试验 9	9	12	0.5	25	9
均值 1	12.867	14.800	9.847	7.067	—
均值 2	13.533	13.267	7.327	14.800	—
均值 3	11.400	9.733	8.710	15.933	—
级差	2.133	5.067	2.520	8.866	—

注：均值为每个因素不同水平试验的平均值。

通过分析，可以看出，最佳组合为 A2B1C2D3，对照试验方案，该组合不存在，因此必须补做该最优条件下的试验，以确认指标是否最优。补做 A2B1C2D3 试验，得到拉剪强度为 19.2MPa，是最优配方。

第三步，确定最佳配方。

通过以上两组试验，可以看出使用改性脂环胺固化剂 B 的胶黏剂性能要优于使用改性脂肪胺固化剂得到的胶黏剂。所以选用固化剂 B 得到了一个最优的配方，即在 100 份 E-51 型环氧树脂中加入 6 份稀释剂，4 份增韧剂，1.5 份偶联剂，同时配以 30 份固化剂 B。

以上述配方为基础，根据操作需要，添加适量触变剂、阻燃剂及填料，得到最终的以固化剂 B 为基础的一种胶黏剂，其室温下（25℃）固化 24h 后的拉剪强度为 21.6MPa。

第四步，确定最佳配方胶黏剂的性能。

最佳配方胶黏剂的性能见表 2-17。

表 2-17 快速固化胶黏剂的性能

性 能	指 标
弯曲弹性模量/MPa	7273.0
冲击强度/(kJ/m^2)	3.12
拉剪强度(不锈钢-不锈钢)/MPa	21.60
压剪强度(石材-石材)/MPa	22.91
压剪强度(石材-不锈钢)/MPa	22.55

注：试验条件为室温（25℃）下固化 24h。

2.4 胶黏剂的制备技术

2.4.1 胶黏剂配制工艺

当环氧树脂胶黏剂的配方确定后，一般可按配方将各组分按顺序放入容器内搅拌均匀后涂胶使用。但具体说来，环氧树脂胶黏剂的配方确定后，既可配制成双组分的，也可配制成单组分的。所谓双组分

胶黏剂是以环氧树脂和改性剂等作为一种组分，而固化剂、促进剂为另一组分。两组分分别贮存，使用前再按确定的比例混合。单组分胶黏剂是将固化剂预先加入到环氧树脂和其他各组分中充分混合，构成混合体，可以直接使用，使用前不需再调配。

单组分和双组分环氧树脂胶黏剂的配制工序如下：

原材料和器具准备→按配方准确称量→混合搅拌均匀→质量检验。

(1) 原料及器具准备　常用的环氧树脂的黏度都比较大（E-51除外）。

E-44 和 E-42 环氧树脂在室温低于15℃时很黏稠，不宜于从容器中取出与其他组分相混合，可通过加热降低黏度，增加流动性。若在水浴上加热，温度控制在 50～60℃即可。应特别注意不要使水蒸气凝结在环氧树脂里。

对于小量配制，如果用烧杯盛装，可盖上玻璃，直接放入烘箱内，保持一定时间。也可将烧杯放在带有石棉网的电炉上加热，切勿局部过热，一定要搅拌。

对于固体环氧树脂，可以用加热法熔化，也可以用溶剂法溶解，或将其研细过筛之后，再与其他组分混合。

配制环氧树脂胶黏剂用的无机固体填料，应在添加前于 110～120℃烘干 2h，以除去水分及所吸附的气体。有的填料须在 600～900℃高温下进行活化。填料的干燥最好是现用现烘，也可预干后，置入密闭的容器内贮存，但放置时间不宜太久。

对于固体状态的固化剂，最好是变成液体形式后加入。为了能与环氧树脂混合均匀，其方法是使用前加热熔化或溶剂溶解，也可制成过冷液体，如间苯二胺。若是以固态形式加入树脂内，则需研细过筛（一般为 75μm），以利分散均匀。

配制环氧树脂胶黏剂用的容器可以是金属或搪瓷的，为了减少环氧树脂与器壁的粘连，便于清理和反复使用，最好器壁是镀铬抛光或涂硅树脂漆。

如果配胶量较小，最好使用聚烯烃塑料或橡皮制的容器，残余的环氧树脂胶黏剂即使固化了，也易弯曲剥离脱落。也可用小烧杯配制

环氧树脂胶黏剂，用后及时清洗干净。

若配制剂量较大，可用不锈钢或镀铬钢做成的搅拌器。至于用量较小的手工混合，可用玻璃棒、竹棒或铜棒搅拌。

应当注意，配胶用的容器、搅拌器或其他辅助工具，都要求洁净干燥，无油污或脏物。取用甲、乙两组分的工具不可串用，否则未用的两组分可能局部混合固化，会影响胶黏剂的性能。

(2) 准确称量　各组分的称量必须准确无误，不可马虎大意，尤其是低分子胺类固化剂用量要求非常严格，如不加以控制，加多加少都会带来不良后果。

每次使用前都要对天平进行零点校正，以确保称量准确。

(3) 混合均匀　配制环氧树脂胶黏剂时，将各组分混合均匀相当重要，否则就难以确保性能的一致性，也有可能造成粘接的失败。配制双组分胶黏剂或单组分胶黏剂，最好是将各液体组分和固体组分先各自分别混合均匀后，再将其两者放在一起最后混合均匀。

若是一次配成可固化的环氧树脂胶黏剂或单组分胶黏剂，应将树脂与填料混合均匀后，再添加固化剂混合。

若能将填料加热到50～60℃进行热混，有利于环氧树脂与填料的浸润，效果较好。

搅拌应上下左右依次反复进行，不能留有死角，直至均匀一致为止。

2.4.2　注意事项

(1) 大批量制备液态胶黏剂通常采用反应釜，小批量可采用三口瓶、烧杯等器具。固态胶黏剂通过采用挤出机进行。

(2) 首先应按配方比例精确称量，按照规定顺序依次加入制备器具中，在一定温度下，经搅拌使其反应一段时间以便制成胶黏剂。若是双组分胶黏剂应分别进行反应，分别存放，待使用时再将两组分混合。

(3) 胶黏剂的配制要求特别仔细。胶黏剂经冷贮存后，如果要进行涂覆，必须将其加热至适当的温度。一般情况下以室温为

佳。但如果使用热熔胶，施加温度应明显提高。而对于那些混合组分要求比较严格的胶黏剂，必须严格控制配比，才能取得最佳性能。对催化反应尤其如此。以环氧胶黏剂为例，如胺类固化剂、催化剂用量少，易导致胶黏剂聚合物反应不完全；若催化剂过量易造成胶层脆性大；另外，未反应的多余固化剂也易引起金属被粘接物腐蚀。某些双组分胶黏剂（如环氧树脂）其混合比例不太严格，通常用肉眼测定其组分即可，对粘接体系的极限粘接强度也没有大的影响。

(4) 必须将称出的多组分胶黏剂的组分充分混合。混合应持续到无色纹或无明显的密度层叠现象为止。多组分胶黏剂应防止空气在混合搅拌时进入。这样会使胶黏剂在热固化期起泡，导致带孔（可渗透）粘接。如果空气混入了胶黏剂，在施加之前，应进行真空脱气。必须在胶黏剂开始固化之前进行充分混合。当环境温度升高和批料量变大时，胶黏剂的适用期变短。单组分和某些热固性双组分胶黏剂在室温下具有很长的适用期，而且涂覆和装配速度或批料量要求也不严格。

对于大批的粘接操作，手工混合昂贵、脏而慢，重复性只能取决于操作人员的经验。使用设备能以连续的或粒状的为基础计量，混合和配制多组分胶黏剂。

2.5 胶黏剂的贮存

绝大多数胶黏剂必须贮存在暗色或不透明的容器内，有的胶黏剂为延长使用寿命，要在低温下贮存。有关胶黏剂的贮存要求，制造厂家在说明书中都有清楚的提示。如环氧-酚醛薄膜胶黏剂 HT-424（可喷霜的品级），生产的新胶通常应加以冷却，以延长贮存期。其贮存有效期通常见表 2-18。

表 2-18 环氧-酚醛贮存有效期

储存温度/℃	−23	−18	−1	24～29	38
储存有效期/天	180	150	75	12	31

在贮存热固性胶黏剂时，应将基体树脂组分与固化剂组分分开存放。以防容器意外损坏时易造成污染、混杂，无法使用。而溶剂性胶黏剂贮存时，应对盛有胶黏剂的容器加以密封，以防溶剂泄漏或损失，产生有毒或易燃气体。

第3章 通用环氧胶黏剂

3.1 室温固化环氧胶黏剂

3.1.1 简介

3.1.1.1 研制现状

室温固化的胶黏剂在使用时具有省时、省力、省工、节省能源、使用方便等一系列优点，长期以来被人们广泛关注。半个世纪以来，伴随着增韧技术和核壳微观结构理论的探讨与应用，其研制工作取得了重大进展，室温固化型胶黏剂已在航空航天飞行器材的制造，汽车、电器、仪表、舰船制造，以及建筑的装饰、装修、维修，医用、医药，日常生活用品的维修等行业获得广泛应用，已经成为胶黏剂领域中应用面最广且用量最大的重要品种之一。

所谓室温固化胶黏剂，通常是指室温下为液状的，调制后可于20～40℃条件下几分钟到几小时内凝胶，在不超过7天的时间内完全固化并达到可用强度的一类胶黏剂。就其应用而言，室温固化环氧胶可分为结构型和非结构型两大类，其包装形式大多数为糊状双组分。双组分室温固化环氧胶，通常在其组分中分别含有一种或几种环氧树脂和胺类固化剂，固化主要是通过两组分混合后的加成-放热固化反应来实现，因此胶的A、B组分一经混合，胶黏剂就存在工作寿命（working life）或适用期（potlife）问题。超过适用期的胶液，由于固化反应程度加深，胶黏剂的表观黏度增大，不宜再用于胶接。

近20年来，双组分包装、糊状供货的室温固化环氧胶的研究

取得了很大进展，但现在市售各牌号的胶大都是单项或几项性能突出，而综合性能优异者极少，这类胶研制难度较大的主要原因如下。

(1) 不能加热固化：这就使固化过程中反应物的分子、链段以及活性端基没有足够的能量进行运动、迁移或转动，特别是在部分端基相互反应后，分子量相对增大，使未反应的分子或活性端基相对定位，反应概率减少，反应程度降低，使固化反应难以完全进行。

(2) 可用于胶黏剂室温固化的材料以及化学反应的类型有限：其中主要有双酚A型环氧树脂与胺类活泼氢的加成反应；二官能度以上异氰酸酯与二官能度及以上端羟基聚醚的活泼氢的加成反应；双酚A型环氧树脂在叔胺催化剂催化作用下的离子型加聚反应以及含烯类双键的丙烯酸酯单体在氧化还原体系的催化作用下由过氧化物引发的自由基加成反应。

(3) 使胶黏剂具有耐高温机制的三个官能结构的单体、高强度机制的核壳结构、内增韧机制的结构或链段，必须预先合成出来，固化反应只能用于在室温下将上述结构连接或组装起来。

在我国，这类胶黏剂在航天领域已用于人造卫星复合材料的组装，太阳能电池板等部件的胶接。在航空领域直升机的制造中，有17种室温固化结构胶用于机身和发动机等部位，也有数种室温固化胶黏剂用于螺钉锁固、导线及热电偶的固定。但也应该看到，比起室温固化胶黏剂在民品修理以及电子工业中的应用，室温固化结构胶黏剂在航空、航天领域，特别是在飞机关键部件的制造中尚未得到广泛使用，这主要是由于室温固化型结构胶黏剂的综合性能尚未达到军工产品生产和使用方面的要求，特别是在耐高温及耐持久方面的苛刻要求。人们尚不敢应用固化温度低于飞机飞行工作温度的各种胶黏剂去粘接这些部件，这恰好就给今后室温固化型结构胶黏剂的发展指出了方向。

3.1.1.2 国外室温固化环氧胶黏剂

部分国外双组分室温固化环氧胶及其性能见表3-1和表3-2。

表 3-1 部分国外双组分室温固化环氧胶及其性能

胶的牌号	生产厂家	组分配比	适用期	固化条件	耐温范围/℃
CC-825	Products Resarch	100∶100（质量比）	2h/250℃	3d/21.10℃	－40～1210
Sootch-Weld	3M	3∶2（质量比）	45min/250℃	7d/250℃	－55～1490
1751 B/A					
Master Bood	Master	1∶1（质量比）	75min/250℃	2h/250℃	
EP 76-F	Bood				
EA 9394	Dexter Corp	100∶33（质量比）	45min/250℃	1d/250℃	－55～170
Master Bood	Master	100∶75（质量比）	2h/250℃		－51～1770
EP 39 M	Bood	1∶1（质量比）	45min/250℃	14h/250℃	－51～2040
Master Bood	Master				
Supreme11HT	Bood				
Phillybood	Philacephia	3∶1（质量比）	25min/220℃	18h/220℃	－73～2600
Epoxy Rwpair	Resin				
Super Ceramic	Philacephia	4.3∶1（质量比）	20min/220℃	1d/220℃	－72～2600
Repair Putty	Resin				
Fomulated	Fomulated	100∶15（质量比）	1h/250℃	1d/250℃	－50～2750
Resine ER-	Resin				
2050＋ER-2048					

表 3-2 部分国外双组分室温快固化环氧胶及其性能

胶的牌号	生产厂家	组分配比	凝胶时间	完全固化时间
Cybond	American	1∶1	4min/250℃	8h/250℃
Epoxy 1121	Cyanamid			
Quick Cure	Castall	100∶100(质量比)	3min/250℃	3h/250℃
Fastweld 10	Ciba CEIGY	100∶100	4min/250℃	4h/250℃

续表

胶的牌号	生产厂家	组分配比	凝胶时间	完全固化时间
Resin/harddener				
Easy Poxy	Conap. Inc	100∶100(质量比)	5min/250℃	1d/250℃
k-45				
Cres2057A/B	Crest Products	1∶1(质量比)	2min/250℃	1d/250℃
Fasemetal 5	Devcon Corp	1∶1	4min/250℃	4h/250℃
Hysol EA	Devcon Corp	170∶70(质量比)	6min/250℃	6d/250℃
911FNA				
Formulated	Formulated	100∶100(质量比)	4min/250℃	5min/250℃
Resin/hardener				耐温－50～1490℃

3.1.1.3 国内部分室温固化环氧胶黏剂

我国研制的性能较为优异的部分双组分室温固化环氧胶见表3-3。

表3-3 我国研制的性能较为优异的部分双组分室温固化环氧胶

胶的牌号	主要成分	固化条件	主要性能
J-11	环氧,聚酰胺	3d/250℃	室温剪切强度20～25MPa,耐温－60～600℃
HY-914	混合环氧,703固化剂	3d/250℃	室温剪切强度24MPa
KH-520	环氧,聚酰胺703固化剂	1d/100℃	室温剪切强度25MPa
WJ-53-HN501	环氧,硫醇叔胺	30min/200℃	室温剪切强度25MPa
JGN	环氧,固化剂,催化剂	室温固化	耐1200℃
DG-2及DG-3等	环氧,增韧剂耐高温固化	室温固化	耐2000℃,室温剪切强度18～30MPa(0℃),剥离强度3.9kN/m
J-135	环氧,端羧丁腈醚胺,催化剂等	4～7d/250℃	室温剪切强度≥33MPa,800℃剪切强度≥12MPa,室温剥离强度≥4.5MPa
J-153	改性环氧及改性胺类固化剂等	4～7d/250℃	室温剪切强度≥30MPa,800℃剪切强度≥12MPa,室温抗压强度≥50MPa

3.1.1.4 双组分室温固化环氧胶黏剂的发展趋势

耐高温、高强度、高耐久及室温快速固化是我国双组分室温固化环氧胶今后的主攻方向之一，但不可能研制出一种胶黏剂，使之同时具有以上四种特性。为发展这类胶黏剂，今后首先要开展环氧树脂新的室温固化机理的研究，需要对诸如“海-岛结构”、芳核密度、高官能度、内增韧机制等理论进行更深入的研究。其次要在新材料的合成方面下工夫，要研制和开发更多新的、具有多官能度的环氧树脂、内增韧型固化剂及增韧材料。在理论研究与材料合成方面不断创新，在使用性能方面要使室温固化环氧胶的性能逐渐达到中温乃至高温固化环氧结构胶的水平。

3.1.2 室温固化耐热环氧胶黏剂 1

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

F-44 酚醛环氧树脂	70	胺类固化剂	5～15
E-51 环氧树脂	30	促进剂(DMP-30)	1～3
氨基硅油	20	其他助剂	适量
液体端羧基丁腈橡胶	15		

(2) 制备方法　将环氧树脂和 CTBN 按一定的比例混合均匀后，在一定的温度下进行反应，反应结束后冷却至室温。再按比例加入一定量的氨基硅油，混合均匀后于一定的温度下反应，出料后加入适量固化剂在室温下进行固化。

(3) 性能　CTBN 和氨基硅油对环氧胶黏剂性能的影响见表 3-4。

表 3-4　CTBN 和氨基硅油对环氧胶黏剂性能的影响

改性方法	室温剪切强度/MPa	130℃下剪切强度/MPa	180℃下剪切强度/MPa
氨基硅油改性	6.07	4.59	1.67
CTBN 改性	7.24	4.78	2.15
CTBN 和氨基硅油改性	10.28	8.28	3.67

从表 3-4 可见，经 CTBN 和氨基硅油改性环氧树脂制得的胶黏剂比单独用 CTBN 或氨基硅油改性环氧树脂制得的胶黏剂力学性能及耐热性更好。因为环氧树脂通过 CTBN 和氨基硅油的共同改性，相

当于在树脂体系中同时引入了可提高胶黏剂耐热能力和韧性的Si—O键及可明显提高体系韧性的CTBN分子，所以胶黏剂的室温和高温剪切强度都有大幅度提高。

3.1.3 室温固化耐热环氧胶黏剂2

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A组分

AG-80环氧树脂	100	液体端羧基丁腈橡胶	20
E-51环氧树脂	100		

B组分

JLY-155聚硫橡胶	100	促进剂	10

(2) 制备方法　按上述配方，将A组分于150℃反应0.5h，B组分于120℃反应1.0h分别制得半成品。以A：B=3：1.25的质量比配胶。

(3) 性能　该胶黏剂强度高，韧性好，室温固化10d，室温剪切强度为25.9MPa，120℃剪切强度为14.9MPa，室温剥离强度为6.0kN/m，综合性能优秀。

(4) 应用　用作航空、航天工业耐热结构件的粘接胶黏剂。

3.1.4 室温固化耐热环氧胶黏剂3

(1) 原材料与配方　见表3-5。

表3-5　原材料与配方

环氧树脂/份	增韧剂/份	固化剂/份	环氧树脂/份	增韧剂/份	固化剂/份
E-51 100	CTBN 20	20	E-51 100	PU预聚体30	20
TDE-85 100	CTBN 20	35	TDE-85 100	PU预聚体30	35

(2) 制备方法

① 聚氨酯（PU）的制备　在四口瓶中加入聚醚210，首先与苯混合，加热脱水，80℃左右缓慢加入化学计量的TDI，搅拌至所需的时间后停止反应，即得到带端异氰酸酯的PU，冷却至室温待用。

② 胶黏剂的制备　聚氨酯增韧环氧树脂胶黏剂制备方法为：将环氧树脂与聚氨酯预聚体按比例混合，在100℃保温1h，冷却至室温，再加入固化剂制备成胶黏剂；端羧基丁腈橡胶增韧环氧树脂胶黏剂制备方法为：将环氧树脂与端羧基丁腈橡胶按比例混合，然后加入几滴DMP-30催化剂，在150℃保温1h，冷却至室温，再加入固化剂制备胶黏剂。

(3) 性能　见表3-6和表3-7。

表3-6　胶黏剂的力学性能

固化时间/d	固化温度/℃	处理条件	拉伸剪切强度/MPa	固化时间/d	固化温度/℃	处理条件	拉伸剪切强度/MPa
2	25	—	12.45	3	25	100℃	9.25
3	25	—	20.16	3	25	水中浸泡3d	20.42
4	25	—	20.20				

表3-7　耐介质性能

介　质	浸渍时间(20℃)/d	剪切强度(20℃)/MPa
无	0	26.9
自来水	30	25.4
汽油	7	27.5
机油	7	25.9
润滑油	7	28.5
变压器油	7	25.2
信那水	7	25.7

(4) 应用　可用于机械、电气、化工结构部件的粘接。

(5) 介电性能

介电强度	14.2kV/mm
功率因数（10Hz）	0.0090
介电常数（10Hz）	3.2
介电损耗（10Hz）	0.0375
体积电阻率	$1.5\times10^{14}\Omega\cdot cm$

(6) 耐老化性能　见表3-8。

表 3-8 耐老化性能

老化类型	老化条件	剪切强度(20℃)/MPa
空白	—	26.7
热老化	(100±5)℃,空气介质,500h	27.4
湿热老化	95%～100%RH,55℃ 1000h	25.8
库房老化	55%～85%RH,±30℃ 2年	27.9

(7) 对不同材料的粘接性能　见表 3-9。

表 3-9 对不同材料的粘接性能

材料	粘接性能(20℃)/MPa	
	剪切强度	均匀扯离强度
钢-钢	28.5	42.5
铝-玻璃钢	13.4(玻璃钢破坏)	12.5(玻璃钢破坏)
铝-氯丁胶板	12.0(氯丁胶板破坏)	3.7(氯丁胶板破坏)

由表 3-7～表 3-9 可见，本胶黏剂耐热老化、耐湿热老化、耐库房老化的性能优良，而且对多种金属、非金属材料具有良好的粘接性能，具有一定的可靠性。

(8) 效果　采用本方法制得的胶黏剂，具有室温固化速率快、适用期长、适合于大面积粘接的优点，对多种金属、非金属材料都具有良好的粘接性能，同时具有优良的耐介质、耐老化性能，而且成本低廉，是一种可广泛推广使用的胶黏剂。

3.1.5 室温固化耐高温环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

E-51 环氧树脂	100g	三氯甲烷	200g
聚砜	80g	二甲基甲酰胺	50g
双氰胺	12g		

(2) 制备方法　将环氧树脂和聚砜混合加热至 140～150℃，搅拌至聚砜全部溶解，然后冷却，再加三氯甲烷、二甲基甲酰胺和双氰

胺备用；也可以先将聚砜溶解于三氯甲烷中，然后加入环氧树脂，混合搅拌，再加入二甲基甲酰胺和双氰胺备用。

(3) 使用方法　粘接前应对被粘物进行表面处理，使被粘表面处理良好。在室温下粘接，室温固化 2～3h 即可。接头剪切强度达 27MPa，拉伸强度达 34MPa。

3.1.6 室温固化耐湿热老化环氧胶黏剂

3.1.6.1 原材料与配方

A组分（单位：质量份）

E-51 环氧树脂	100

B组分(单位:质量份)

低分子聚酰胺 $200^{\#}$	100	固化剂 B	5
液体芳胺	10	偶联剂 KH-550	适量
固化剂 A	5		

A 组分∶B 组分＝1∶1。

3.1.6.2 制备工艺

(1) A 组分　按规定称量加入反应釜中在一定的温度下合成环氧树脂，反应完成后，卸料，分别加以包装使用。

(2) B 组分　按配比称量，投入高速混合机中进行充分搅拌混合，待混合均匀后便可出料包装使用。

A 组分与 B 组分按 1∶1 的比例进行混合，混合均匀后便可施加使用。

3.1.6.3 性能

(1) 基本性能

① 剪切强度（MPa）

−60℃	24.5	100℃	6.2
20℃	26.9		

② 均匀扯离强度（MPa）

20℃	45.5

(2) 耐介质性能　表 3-7 示出了对六种介质的抗耐情况。由表中的数据可见，在实验范围内，这六种介质对胶黏剂的性能影响

不大。

3.1.7 J-85 耐湿热室温固化环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方(单位:质量份)

A组分

双酚A环氧树脂	100	滑石粉	5～10
气相二氧化硅	10～20	其他助剂	适量

B组分

聚酰胺	100	其他助剂	适量
叔胺	10～20		

(2) 制备方法 按照配方称取适量物料,在高速混合机中于一定温度下充分搅拌混合,直到混合均匀,方可卸料使用。

在使用时,按照A组分∶B组分=1∶1配比,将两组分充分混合均匀,即可施加使用。

(3) 性能

① 固化条件与剪切强度的关系 见表3-10。

表 3-10 固化条件与剪切强度关系

固化温度/℃	固化时间/h	剪切强度①/MPa
20	24	24.4
	48	24.5
40	14	23.5
	24	23.3
70	1	19.9
100	0.25	21.2

① 618环氧树脂与固化剂的比例为1∶1,试验试件为合金铝。

② 测试温度与剪切强度(试件在20℃下固化5d后测试。其他同上)的关系 测试温度为−40℃、常温、70℃和100℃,剪切强度分别为17.7MPa、24.5MPa、12.8MPa和5.5MPa。

③ 湿热老化 湿热老化温度(70±2)℃,RH95%～100%,湿热固化结果见表3-11。

表 3-11 叔胺对固化环氧树脂湿热老化性能的影响

固化剂	剪切强度/MPa		保留率/%
	湿热老化前	湿热老化后 500h	
聚酰胺	19.2	12.4	65
聚酰胺+叔胺	18.3	15.2	85

④ 使用期　双组分胶黏剂按 1∶1 混合，在 95℃下活性期为 1.5～25h。

3.1.8 室温快干环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

甲组分

711 环氧树脂	75g	712 环氧树脂	25g
E-20 环氧树脂	20g	液体聚硫橡胶	60g
石英粉(>270 目)	54g	气相法二氧化硅	1.8g

乙组分

701 固化剂	36g	KH-550 偶联剂	2g
DMP-30 促进剂	1g	石英粉(>270 目)	12g
气相法二氧化硅	0.4g		

(2) 制备方法　将各组分按配方量称好，调和均匀，使用时按 2 份甲组分与 1 份乙组分的比例配合，调匀即可。甲乙组分调和后，只能在 10～15min 内应用完毕，否则因固化，变得十分黏稠。

(3) 使用方法　将被粘物表面清理干净，直接涂胶粘接，粘好后于室温下 6～8h 即完全固化。

3.1.9 室温固化超低温应用的环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

四氢呋喃聚醚环氧树脂	50g	KH-550	2g
590 固化剂	10g		

(2) 制备方法　按上述配方，准确称重各组分并将其混合均匀即可待用。

(3) 使用方法　可以粘接各种金属，其使用温度为－196～150℃。

粘接时，将被粘件脱脂除油干燥后，进行两面涂胶，合拢后，加压19.6kPa，在室温固化24h或在60℃固化4h。

3.1.10 室温固化抗剥离耐湿环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A组分

双酚A环氧树脂	20～80	液体端羧基丁腈橡胶(CTBN)	20
多官能团脂环类环氧树脂	20～80	其他助剂	适量

B组分

改性芳胺固化剂	100	其他助剂	适量
叔胺催化剂	1～5		

(2) 制备方法　按照配方称取适量物料，分别将A、B组分分开投入混合机中高速搅拌混合，直到混合均匀，分别包装使用。

在使用时，按照A组分∶B组分＝1∶1配比，将两组分充分混合均匀，即可施加使用。

对不同材料的粘接性能见表3-12。

表3-12　对不同材料的粘接性能（60℃固化4h）

材　料	表面处理方法	剪切强度/MPa	
		25℃	120℃
铝合金	化学氧化	33.0	14.1
	磷酸阳极化	35.2	14.8
45#钢	吹砂	32.1	13.6
环氧玻璃钢	打磨清尘	14.2①	9.6①
碳纤维复合材料	打磨清洗	12.5①	9.7①

① 为材料破坏。

由表3-10可见，本胶黏剂对多种材料都具有较好的粘接强度，可适于多种场合的需要。

该胶黏剂可在室温下固化、具有一定剥离强度、可在120℃下使用的环氧树脂胶黏剂，可以用于航空航天领域的修补、粘接和灌封，可望有良好的应用前景。

3.1.11 室温固化厚胶层高强度环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A组分

E-44 双酚 A 环氧树脂	100	TiO_2	5～10
端羧基液体丁腈橡胶	10～20	气相二氧化硅	1～5
偶联剂 KH-560	1～5	其他助剂	适量

B组分

一缩二乙二醇双 γ-氨丙基醚	100	蓝色染料	适量
N-氨乙基哌嗪	5～20	其他助剂	适量
胺类催化剂	1～5		

(2) 制备方法

① 环氧树脂与端羧基丁腈的嵌段接枝　100 份 E-44 环氧树脂与 10～20 份端羧基液体丁腈橡胶在叔胺催化作用下制成羧丁嵌段或接枝的环氧树脂。

② 一缩二乙二醇双 γ-氨丙基醚的合成　1mol 一缩二乙二醇与 3mol 丙烯腈在醇钠作用下制成一缩二乙二醇双 β-氰乙醚，后者在雷尼镍作用下于高温、高压下进行催化加氢，制成一缩二乙二醇双 γ-氨丙基醚。结构式为 $(H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2)_2O$ 。

③ N-氨乙基哌嗪的合成　无水哌嗪与乙醇胺在少量磷酸催化作用下，于高压釜中加热进行反应，所得产物经分离、提纯制成 N-氨乙基哌嗪。

④ 甲、乙组分的制备

a. 向①中制成的羧丁环氧 100 份中加入 KH-560 1～5 份，TiO_2 5～10 份，气相法 SiO_2 1～5 份，搅匀制成甲组分，其黏度约为 4000Pa·s。

b. 向②中制成的 100 份一缩二乙二醇双 γ-氨丙基醚中加入 5～20 份的 N-氨乙基哌嗪，1～5 份胺催化剂及少许蓝色染料，搅拌均匀，制成乙组分，黏度不大于 1Pa·s。

⑤ 配比与配制　甲、乙组分配比为 100∶23（质量比）。按比例称取甲、乙组分后充分搅匀至乙组分中蓝色染料分布均匀为止。

(3) 性能 见表3-13和表3-14。

表3-13 性能指标

试件组成	测试温度/℃	剪切强度/MPa	破坏状况
Ly12C2铝合金板	−55	28.5(24.7～33.0)	试件拉弯
2mm厚梳状试片	25	29.2(26.2～33.6)	试件拉弯
胶层1.0mm	80	13.6(11.4～14.8)	内聚破坏
2024PC/T_3铝合金板	−55	39.4(37.6～43.3)	内聚破坏
2mm厚梳状试片	25	41.1(39.2～42.7)	内聚破坏
胶层1.0mm	80	14.0(12.3～15.2)	内聚破坏

表3-14 剥离强度与破坏状况

试件组成	剥离强度/(N/cm)	破坏状况
Ly12CZ铝合金板，其中薄片厚度0.3mm，厚片厚度3mm	54.7(47.8～59.1)	内聚破坏
2024PC/T_3铝合金板，其中薄片厚度0.5mm，厚片厚度2.7mm	85.2(81.8～86.7)	内聚破坏

(4) 效果 采用环氧树脂预先与端羧基液体丁腈橡胶接枝以及合成了主链上带有多个醚键的脂肪二胺作固化剂，使调制的双组分糊状室温固化型环氧胶黏剂的A、B两组分均具有内增韧机制，使得到的室温固化环氧胶黏剂具有极高的剪切和剥离强度，并展现了在厚胶层条件下仍具有高强度的特点。

3.1.12 室温固化高强度高剥离环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A组分

E-44双酚A环氧树脂	100	其他助剂	适量
液体聚硫橡胶	60		

B组分

200#聚酰胺	100	活性增黏树脂	适量
间苯二胺间苯二甲胺	20～30	其他助剂	适量
液体聚硫橡胶	适量		

(2) 制备方法

① 聚硫改性环氧树脂的制备　以E-44双酚环氧树脂与液体聚硫橡胶，于150℃反应1h，得黏度5.0Pa·s左右，制成聚硫改性环氧树脂。

② 固化剂的合成　将200#聚酰胺加入定量间苯二胺间苯二甲胺和液体聚硫橡胶及活性增黏树脂于100℃反应4h，得黏度为27.5Pa·s的固化剂。

(3) 性能与效果

① 基本性能

a. 剪切强度　−60℃，29.0MPa；20℃，32.9MPa；85℃，7.0MPa；100℃，5.4MPa。

b. 剥离强度　20℃，6.1kN/m。

c. 适用期4h。

② 耐介质性能　固化胶浸于介质中，测剪切强度和剥离强度(表3-15)。

表3-15　性能结果

介　质	时间/d	20℃剪切强度/MPa	20℃剥离强度/(kN/m)
无	0	32.8	6.0
自来水	30	32.5	6.0
人工河水	7	32.2	5.9
汽油	7	31.7	6.0
机油	7	31.7	5.8
HY-10油	7	30.8	5.7
丙酮	7	31.5	5.8

由表3-15可见，在以上范围、条件下，介质对本胶黏剂的粘接性能影响不大。

③ 耐老化性能　见表3-16。

表3-16　耐老化性能

老化类型	条　件	20℃剪切强度/MPa	20℃剥离强度/(kN/m)
无	0	32.8	6.0
热老化	85℃±2℃,1000h	30.5	5.8
湿热老化	55℃±2℃,RH95%～100%,1000h	32.0	5.8
库房老化	±35℃,RH55%～85%,2.5年	31.7	5.8

④ 不同材料的粘接性能 见表3-17。

表3-17 粘接性能

性能		PVC-Al	ABS-Al	氯丁橡胶-Al	钢-钢	玻璃钢-铝
剪切/MPa	20℃	PVC破坏	ABS破坏	氯丁橡胶破坏	31.2	玻璃钢破坏
	85℃	PVC破坏	ABS破坏	氯丁橡胶破坏	7.1	玻璃钢破坏
	100℃	PVC破坏	3.9	氯丁橡胶破坏	5.5	玻璃钢破坏
剥离/(kN/m)	20℃	5.0	5.1	5.0	5.4	5.0

3.1.13 J-182室温快固高强度环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A组分

E-51环氧树脂	100	偶联剂KH-560	2.0
E-44环氧树脂	10	其他助剂	适量
增黏剂	10		

B组分

固化硫醚产物	100	叔胺催化剂	适量

(2) 制备方法

① A组分（环氧组分）的合成 在烧杯中依次称取E-51环氧树脂与E-44环氧树脂，将树脂加热到180℃±10℃后，加入增黏剂，至完全混容后停止加热，自然冷却至40℃时，加入偶联剂KH-560搅匀贮存备用。

② B组分（固化剂组分）的合成 在三口瓶中加入二缩三乙二醇及$SnCl_2$，开动搅拌器，在反应物温度控制在110℃±5℃的条件下再反应3h。在反应物不超过100℃并不断搅拌的情况下，向三口瓶中滴入定量的NaSH水溶液，当反应物由黄变白时，终止反应。分去下方水层，将所得黏液干燥，即得到了醚巯产物。

向所得到的醚巯产物中加入定量的叔胺催化剂，即得到配方的B组分。

③ A、B组分的配比 为保证粘接的可靠性，配方通常采用A∶B=100∶100（质量比）的配制比例。为方便使用，一般性粘接也可

采用 A∶B=1∶1（体积比、目测）的配制比例。

（3）性能

① 外观　胶黏剂为 A、B 两个组分，分别包装；A 组分（环氧基料）为黄色黏稠液体；B 组分为无色或浅黄色黏液。

② 黏度　用 NDJ-1 旋转黏度计测定，在 23℃±1℃条件下，A 组分黏度为 95Pa·s；B 组分黏度为 9.3Pa·s。

③ 室温剪切与剥离强度　Al-聚甲醛-Al 粘接，试片厚 3mm，聚甲醛板厚 1.1mm，铝试样表面经磷酸阳极化处理；剥离强度按 GB 7122 要求。剪切强度与剥离强度见表 3-18。

表 3-18　Al-聚甲醛-Al 粘接室温剪切强度与剥离强度

剪切强度/MPa	$\frac{26.3;27.1;26.3;27.0}{26.7}$
剥离强度/(kN/m)	$\frac{3.65;3.84;3.77;3.56}{3.70}$

（4）效果

① J-182 钢与聚甲醛用胶黏剂是一种室温下可快速固化的环氧型胶黏剂，具有强度高、使用方便等特点，可用于钢与聚甲醛及其他硬塑料之间的粘接。

② 本胶黏剂的各种理化性能及使用工艺性能满足指标要求。由于采用了分子内含有多个醚键的、链端带有巯基的醚巯化合物作固化剂，使此类胶黏剂在固化后具有较好的韧性（剥离强度高）及抗冲击、抗振动性能。

③ 为了获得较好的粘接效果，对于几种不同的表面处理方法做了比较，其中以化学处理为最好；擦洗除油后用砂纸打磨次之；仅擦洗除油的表面用于粘接效果不佳，应慎用。

3.1.14　室温快固化全透明环氧胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：质量份）

A 组分

E-51 环氧树脂	100	气相白炭黑	2.0
不饱和聚酯	10	其他助剂	适量

B组分

混合胺固化剂	10	偶联剂 KH-550	1.0
固化促进剂	5.0	其他助剂	适量

(2) 制备方法

① A组分　将环氧树脂100份、不饱和聚酯10份、气相白炭黑2份于40～60℃加热混合均匀即可。

② B组分　将固化剂10份、促进剂5份、KH-550 1份混合均匀即可。

A、B组分质量比（或体积比）为100∶100。

(3) 性能　见表3-19。

表3-19　性能指标

项　　目	指标	实测值
外观		A、B组分均为全透明黏稠液体
初固时间/min	5～10	5～9
剪切强度(钢/钢)/MPa		
3h	≥10	22.2
8h	≥15	25.3
24h	≥20	28.1
90°剥离强度(铝/铝)/(N/mm)		
常温		9.65
80℃		8.64
贮存期/a		1～2

(4) 效果　室温快固全透明环氧胶是由改性环氧、自制固化剂及促进剂等组分配制的双组分胶黏剂，不但能满足航空、航天等高科技领域的需要，还可作为通用胶黏剂用于各种快速粘接与修补，也可用于透明玻璃、宝石等贵重饰物的粘接，有着广阔的应用前景。该胶工艺性能良好，使用方便，具有凝胶时间短、固化速率快、刺激性小、强度高、贮存期长、耐老化性好等优点，达到了国外同类产品的水平，而价格低于国外同类产品。

3.1.15　金属与塑料粘接用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：份）

原材料	配方1	配方2
E-51环氧树脂	100	100
聚酰胺	70～100	35
石英粉	—	适量

（2）制备方法　按照配方精确称量，将树脂与聚酰胺固化剂倒入配胶容器内，用玻璃棒或其他器具将其混合均匀。视其黏度或根据施加需要加入适量的石英粉，搅拌均匀后便可涂胶粘接。

固化条件：室温24h。

（3）性能　该胶具有粘接力强、收缩率小、耐介质性好、工艺性能好等优点。属现场配制型胶种，根据用量，随配随用，无设备投入，成本低，见效快，粘接接头可满足使用要求，这也是整装车间常采用的方法。

（4）应用　该胶黏剂主要用于金属与塑料、金属与金属、塑料与塑料、金属与玻璃条等材料的粘接。在电器部件装配时常用此胶进行各种配件间的粘接，粘接效果良好，耐久性强。

3.1.16 金属与橡胶粘接用环氧胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：份）

环氧树脂	100	助剂	适量
聚酰胺固化剂	100		

（2）制备方法　按照配方精确称量，将物料加入配胶容器中混合，并将其搅拌均匀，即可使用。

固化条件：在接触压下，室温固化1d，3～7d方可达最佳强度。

（3）性能　胶黏剂为无溶剂黏稠液体。使用温度：15～65℃，适用期35℃下不少于2h。

金属与橡胶剥离强度为55.5N/cm，耐介质性能，即在不同介质中浸泡不同时间的粘接强度见表3-20。

对带漆钢板的粘接性能与耐介质的性能见表3-21。

表3-21显示，使用无机富锌防锈漆时破坏形式与重防腐蚀涂料的破坏形式不同，前者的粘接强度略高于后者，说明无机富锌防锈漆的附着力优于重防腐蚀涂料。

表 3-20 胶黏剂在不同介质中浸泡不同时间的粘接强度①

介 质	浸泡时间/h	拉伸强度/MPa	剪切强度/MPa
无	0	6.6	4.9
人造海水	24	6.3	4.6
	72	6.2	4.3
	168	6.2	4.1
10# 机油	24	6.4	4.7
	72	6.3	4.6
	168	6.3	4.4

① 破坏形式均为橡胶破坏。

表 3-21 对带漆钢板的粘接性能与耐介质的性能

介 质	浸泡时间/h	重防腐蚀涂料		无机富锌防锈漆
		拉伸强度/MPa	剪切强度/MPa	拉伸强度/MPa
无	0	5.3(Q)	3.1(Q)	6.5(R)
人造海水	24	5.2(Q)	4.2(Q)	6.3(R)
	72	5.2(Q)	4.2(Q)	6.3(R)
	168	5.1(Q)	4.8(Q)	6.0(R)
10# 机油	24	5.3(Q)	3.1(Q)	6.4(CP)
	72	5.2(Q)	3.4(Q)	6.3(CP)
	168	5.1(Q)	4.1(Q)	6.3(CP)

注：R——橡胶破坏；Q——漆膜破坏；CP——胶黏剂内聚破坏。

比较表 3-17 和表 3-18 可以看出，不涂底漆时，粘接强度较高，破坏形式均为橡胶破坏；涂漆后，粘接强度略有下降，破坏形式全部为漆膜破坏。

（4）应用　涂胶时被粘物必须干燥洁净，必要时喷砂或用砂布打磨，用丙酮等溶剂清洗除污、晾干，涂胶于被粘物表面，叠合。

以环氧树脂和聚酰胺为主体材料的胶黏剂与钢板、橡胶板有良好的粘接性，在人造海水和10# 机油中浸泡，粘接性能变化不大，与重防腐蚀涂料和无机富锌防锈漆均有较好的粘接性，但与无机富锌防锈漆的粘接性高于重防腐蚀涂料。该胶黏剂可用于钢板与钢板、钢板与橡胶板之间的粘接。

3.1.17 PVC 粘接用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：份）

E-51 环氧树脂	60	200# 聚酰胺(固化剂)	30
E-44 环氧树脂	40	轻质 $CaCO_3$	20

(2) 制备方法　按照配方精确称量，先将 E-51 环氧树脂与 E-44 环氧树脂放入配胶器中进行均匀混合，然后再加入轻质 $CaCO_3$，待搅拌均匀后，最后加入固化剂，混合均匀后即可使用。

固化条件：室温下固化 24h 或 70℃下固化 1h。

(3) 性能　该胶黏剂对 PVC 亲和力较强，粘接性能良好（见表 3-22～表 3-24），使用温度 80～100℃。

表 3-22　不同增韧剂粘接铝合金剪切强度和剥离强度对比

项　　目		CTBN①	聚硫橡胶	DOP②	聚丙烯酸树脂	国外样品	本胶黏剂
剪切强度/MPa	20℃	32	29	22.4	34	21	26
	80℃	21	16	4.7	9.8	5.6	6.8
	100℃	19	12	2.2	7.8	3.6	3.2
剥离强度/(kN/m)	20℃	7.9	5.1	2.2	8.0	2.4	2.2
	100℃	3.5	2.1	0.2	4.3	0.5	0.2

① CTBN：羧基丁腈。

② DOP：邻苯二甲酸二辛酯。

表 3-23　不同增韧剂对粘接 PVC 剪切强度的影响

项　　目		CTBN	聚硫橡胶	DOP	聚丙烯酸树脂	国外样品	本胶黏剂
剪切强度/MPa	20℃	4.4	4.2	4.3	6.7	7.9①	7.8①
	80℃	2.3	2.4	2.5	5.8	5.6①	5.5①
	100℃	1.3	1.1	1.2	3.8①	3.6①	3.5①

① 材料破坏。

表 3-24　耐热树脂对胶黏剂性能的影响

项　　目		E-44	F-44	AG-80	TDE-85	AFG-90
剪切强度/MPa	20℃	14	26	24.1	28.2	25.1
	80℃	2.1	6.8	7.4	7.8	7.2
	100℃	1.2	3.2	3.5	3.3	3.3
剥离强度/(kN/m)	20℃	2.3	2.2	2.2	2.2	2.1
	100℃	0	0.2	0.3	0.2	0

（4）应用 该胶黏剂主要用于PVC制品的粘接。

改性环氧树脂胶黏剂对PVC具有良好的粘接作用，与国外同类产品相比，力学性能和耐热性能基本接近，而且生产工艺简单，成本较低，适合于大量推广应用。

3.1.18 环氧灌封胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：份）

双酚A环氧树脂	100	聚酰胺固化剂	10～50
环氧丙烷丁基醚	25～40	其他助剂	适量

（2）制备方法 按照配方比例精确称量，将双酚A环氧树脂与环氧丙烷丁基醚加入反应釜中，强力搅拌使其反应，然后再加入低分子量聚酰胺固化剂或其他胺类固化剂，待混合均匀便可灌封使用。

固化条件：(25±5)℃下固化48h。

（3）性能

① 灌封胶的黏度随活性稀释剂用量的增加而迅速降低，但用量增加到一定值后，黏度趋于恒值。

② 灌封胶的压缩强度、拉伸强度及对碳钢的粘接强度均随活性稀释剂用量的增加而降低。

③ 灌封胶固化后的胶样在空气中于312.2℃才发生分解，可满足灌封胶的技术要求。

（4）应用 此胶可用于机械、电子、航空航天等各类结构部件的灌封。

3.1.19 陶瓷粘接用耐高温HT-160环氧胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：份）

R-140环氧树脂	40～60	酚醛胺固化剂	10～30
E-51环氧树脂	40～60	铝粉	适量
羧基液体丁腈橡胶-40	10～40	陶瓷耐热填料	适量

（2）制备方法 按配方精确称量，先将两种环氧树脂加入反应釜中，在一定温度下反应一段时间，然后再加入羧基液体丁腈橡胶-40，在一定的温度下，使其反应一定的时间，便可出料。配胶时，按比例

将主黏料加入胶配制容器内，再加入铝粉和陶瓷耐热填料，搅拌混合均匀后，最后加入固化剂，待混合均匀后便可涂覆使用。

固化条件：室温下固化 24h，后固化应在 120℃下，固化一段时间便可达到使用强度。

(3) 性能　HT-160 胶黏剂的剪切强度、耐热性能和耐热老化性能见表 3-25 和表 3-26。

表 3-25　HT-160 胶在不同温度下的剪切强度

固化工艺	剪切强度/MPa		
	室温	160℃	200℃
室温、24h	16.4	9.1	6.4
室温、24h 和 120℃、2h	22.5	11.0	8.0
60℃、2h 和 120℃、2h	23.2	11.3	8.0

从表 3-25 中可看出，室温固化 24h 的剪切强度为 16.4MPa。在 160℃时测得的剪切强度也有 9.1MPa。若有条件经 120℃左右后固化，粘接效果会更好。

表 3-26　HT-160 胶的耐热和耐老化性能

性　能	指　标				
老化时间/h	0	240	480	720	960
160℃剪切强度/MPa	11.3	12.0	11.2	10.8	10.9
200℃剪切强度/MPa	8.0	8.1	8.2	7.5	7.6

从表 3-26 可见，HT-160 胶在经长期老化后，其 160℃、200℃的剪切强度分别稳定在 10.9MPa、7.6MPa。

(4) 应用

① HT-160 胶的主体成分与 CY-22 胶相同，为了适合大面积施工及满足室温固化后的耐热要求，在配方中加入了偶联剂，陶瓷质填料也由一种改为两种，并加入了触变性填料，以利于填补深沟及嵌缝。

② 该胶黏剂可在 160～200℃下应用，主要用于火电厂一次风管、二次风管、引风机、钢铁厂冷拔管、发动机等（工作温度 80～300℃）部件的填补与粘接。

3.1.20 室温固化环氧胶黏剂系列配方

(1) 通用室温固化环氧胶黏剂配方1(单位:质量份)

A组分	环氧树脂(E-44)	40	癸二酸二辛酯	10
	环氧树脂(E-42)	10	其他助剂	适量
	环氧稀释剂(600)	20		
B组分	聚酰胺(651)	40		

A∶B组分=150∶113

(2) 通用室温固化环氧胶黏剂配方2(单位:质量份)

环氧树脂(E-42)	100	过氧化二苯甲酰	2.0
聚酯(3193)	28	苯乙烯	30
邻苯二甲酸酐	8.0	其他助剂	适量

(3) 通用室温固化环氧胶黏剂配方3(单位:质量份)

环氧树脂(E-51)	100	邻苯二甲酸二丁酯	15
多缩水甘油醚(ZH-41)	20	石英粉(200目)	40
β-羟乙基乙二胺	18	其他助剂	适量

(4) 通用室温固化环氧胶黏剂配方4(单位:质量份)

A组分	环氧树脂(E-44)	100	B组分	二乙烯三胺	50
	邻苯二甲酸二丁酯	15		DMP-30促进剂	3.0
	生石灰	20		硫脲类物质	20
	其他助剂	适量		其他助剂	适量

(5) 通用室温固化环氧胶黏剂配方5(单位:质量份)

环氧树脂(E-51)	100	三氧化二铝粉(300目)	30~60
环氧稀释剂(501)	10	偶联剂(KH-550)	2~3
聚酰胺(650)	105	其他助剂	适量

(6) 通用室温固化环氧胶黏剂配方6(单位:质量份)

A组分	环氧树脂(E-42)	100	B组分	聚酰胺(650)	140
	稀释剂	10		三氧化二铝(300目)	50
	偶联剂	1.0		其他助剂	适量
	其他助剂	适量			

A∶B组分=100∶130

(7) 通用室温固化环氧胶黏剂配方7(单位:质量份)

羟甲基环氧树脂	100	稀释剂(600)	20

液态端羟基丁腈橡胶	20	硫脲己二胺缩聚物	20
聚酰胺(650)	20	其他助剂	适量

(8) 通用室温固化环氧胶黏剂配方 8（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	氧化铝(200 目)	50～100
线型聚脲树脂	20	其他助剂	适量
邻苯二甲酸酐	40		

固化条件：室温，2～3h

(9) 室温固化 24h 的环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	三氧化二铝(300 目)	适量
稀释剂(501#)	10	其他助剂	适量
聚酰胺(650#)	105		

(10) 室温快速固化环氧胶黏剂配方 1（单位：质量份）

A 组分	环氧树脂	100	B 组分	聚硫醇	75
	硅粉	60		聚酰胺	12
	炭黑	0～1		叔胺	8.0
	石棉	3.0		硅粉	50
				二氧化钛	10
				石棉	4.0

固化条件：室温/8h

(11) 室温快速固化环氧胶黏剂配方 2（单位：质量份）

A 组分	环氧树脂(E-51)	240	B 组分	三氟化硼-顺丁烯二胺/四氢糠醛络合物	47
	二苯胺	7.5		酸洗石棉粉(250 目)	20
	酸洗石棉粉	40			
	其他助剂	适量			

A∶B 组分＝1.44∶0.33

(12) 快速固化堵漏用环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A 组分	环氧树脂(E-44)	100	B 组分	硫醇-环氧加成物	100
	稀释剂(600)	20		酸洗石棉粉(250 目)	30
				聚硫橡胶(JLY-121)	10
				偶联剂(B201)	2.6
				促进剂(DMP-30)	1.6
				其他助剂	适量

A∶B 组分＝1.2∶1.4

(13) 室温固化高温使用的环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂509#	100	咪唑	6.0
丁二醇双缩水甘油醚	20	二氧化硅(200目)	3.0

(14) 室温固化水中用环氧胶黏剂配方1（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	双丙酮丙烯酰胺	15
生石灰(160～180目)	50	二乙烯三胺	25
石油磺酸	5.0	其他助剂	适量

(15) 室温固化水中用环氧胶黏剂配方2（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	石油磺酸	5.0
生石灰(160目)	50	其他助剂	适量
双丙酮丙烯酰胺/二乙烯三胺混合固化剂	40		

(16) 室温或水下固化的环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

E-51环氧树脂	100	二乙烯三胺	10
聚酯树脂	10～20	生石灰	50
石油磺酸	3～5	其他助剂	适量

(17) 室温固化环氧修补用胶配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-42)	100	B组分	三氟化硼-四氢呋喃络合物	70
	PVC溶液	15		磷酸	147
	石英粉(200目)	35		2-甲基咪唑	44
	气相二氧化硅	1.5		气相二氧化硅	适量
	其他助剂	适量		其他助剂	适量

PVC溶液含有邻苯二甲酸二苯酯14/PVC树脂1.0

A：B组分＝5.1：7.1

(18) 耐湿热、耐老化室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	E-51环氧树脂	102	B组分	DMP-30促进剂	1.0
	聚丁二烯环氧树脂	18		γ-氨基丙基三乙氧基硅烷	1.0
	聚酰胺	48		其他助剂	适量
B组分	混胺(氯苯二胺：DMP30＝3：2)	20			

配制比例：A：B＝1.2：0.9

(19) 耐低温性优良的室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	120	环氧稀释剂(600)	24
聚酰胺(200)	100	间苯二胺	6.5

偶联剂(KH-550)	2.5	其他助剂	适量

(20) 耐磨性室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	钛粉(200 目)	100～200
邻苯二甲酸二丁酯	10	二硫化铜(200 目)	适量
聚丙烯酰胺	7.0	其他助剂	适量
聚酰胺(650)	100		

(21) 柔软性室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A 组分

环氧树脂	100		

B 组分

聚硫橡胶	175	叔胺(DMP-30)	10
二氧化硅	8.0	其他助剂	适量

固化条件：室温/10h

(22) 室温固化防火环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

618 环氧树脂	100	过氧化二异丙苯	0～1
双(2,3-溴丙基)反丁烯二酸酯	18.5	二氧化二锑	13
		钛菁蓝	0.5～1.0
二氧化钛	30	其他助剂	适量

固化条件：室温/(8～12)h

(23) 高低温和耐油性优良的室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A 组分	E-44 环氧树脂	100	B 组分	2-乙基-4-甲基咪唑	1.0
	环氧树脂(B-63)	8.0		二乙烯三胺	2.0
	聚硫橡胶(JLY-121)	30		DMP-30 促进剂	6.0
	锌粉(200 目)	100		其他助剂	适量
	环氧树脂(E-51)	13			

(24) 耐化学药品性优良的室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A 组分	环氧树脂(E-51)	40	B 组分	聚酰胺(651#)固化剂	38.5
	环氧树脂(E-42)	40			
	稀释剂	20		其他助剂	适量
	癸二酸二辛酯	10			

(25) 高强度高韧性室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	液体丁腈橡胶(40)	4.0

磷酸三甲酚酯	15	多乙烯多胺	15
三氧化二铝(250目)	50	其他助剂	适量

(26) 高强度室温固化环氧胶黏剂配方(单位:质量份)

间苯二酚双缩水甘油醚	70	聚酰胺 650#	80
间苯二酚	5.0	2,4-二甲苯二胺	20.5
间苯二酚甲醛树脂	25	聚硫橡胶	20.5
环氧树脂	20	其他助剂	适量
生石灰(150目)	60		

(27) 可替代金属焊接的室温固化环氧胶黏剂配方(单位:质量份)

E-44 环氧树脂	100	三乙烯四胺	12
邻苯二甲酸二丁酯	15～20	其他助剂	适量
乙二胺	10		

(28) 电机和耐磨材料粘接用室温固化环氧胶黏剂配方(单位:质量份)

E-44 环氧树脂	100	铁粉(200目)	200～400
邻苯二甲酸二丁酯	15～20	二硫化钼	适量
乙二胺	6～8	其他助剂	适量

(29) 织布机粘接用室温固化环氧胶黏剂配方(单位:质量份)

E-44 环氧树脂	100	乙二胺	8.0
邻苯二甲酸二丁酯	20	其他助剂	适量

(30) 纺织机粘接用室温固化环氧胶黏剂配方(单位:质量份)

E-44 环氧树脂	100	乙二胺	6～8
邻苯二甲酸二丁酯	15～20	三乙烯四胺	15
丙酮	20	其他助剂	适量

(31) 低温粘接用室温固化环氧胶黏剂配方(单位:质量份)

E-44 环氧树脂	100	聚硫橡胶	12
聚酰胺 203	70	其他助剂	适量

(32) 煤气与化工管道修复用室温固化环氧胶黏剂配方(单位:质量份)

E-44 环氧树脂	100	乙二胺	6～8
邻苯二甲酸二丁酯	20	石英粉(200目)	适量
氧化锌	10	其他助剂	适量

(33) 金属粘接用室温固化环氧胶黏剂配方(单位:质量份)

A组分			B组分		
	环氧树脂(E-51)	100		三氟化硼甘油醚	100
	PVC溶液	15		三氟化硼苯胺	50
	石英粉(200目)	35		二缩三乙二醇	150
	白炭黑	1.5		磷酸	51.5
	其他助剂	适量		白炭黑	8.7
				其他助剂	适量

(34) 金属与非金属粘接用室温固化环氧胶黏剂配方 1（单位：质量份）

A组分			B组分		
	E-44环氧树脂	100		四乙烯五胺-硫脲缩合物	20
	聚硫橡胶620	20		其他助剂	适量
	磷酸三甲酚酯	10			
	三氧化铝粉末(300目)	50			

(35) 金属与非金属粘接用室温固化环氧胶黏剂配方 2（单位：质量份）

A组分			B组分		
	环氧树脂(E-51)	100		聚酰胺(200#)	100
	聚乙烯醇缩丁醛	20		偶联剂(KH-550)	20
	其他助剂	适量		无水乙醇	130
				其他助剂	适量

A∶B组分＝2∶5

(36) 金属与非金属粘接用室温固化环氧胶黏剂配方 3（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	促进剂	3.0
聚硫橡胶	20～25	其他助剂	适量
多乙烯多胺	10		

(37) 金属与非金属件粘接用室温固化环氧胶黏剂配方 4（单位：质量份）

环氧树脂(711)	100	氧化铝粉(200目)	50～100
二乙烯三胺	30～35	其他助剂	适量
邻苯二甲酸二丁酯	10		

(38) 金属与玻璃钢粘接用室温固化环氧胶黏剂配方 1（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	白炭黑	2～5
端羟基丁腈橡胶	16	2-乙基-4-甲基咪唑	8.0
三氧化二铝粉末(300目)	25	其他助剂	适量

(39) 金属与玻璃钢粘接用室温固化环氧胶黏剂配方 2 (单位：质量份)

A组分	环氧树脂(E-51)	100	B组分	固化剂-苯酚-甲醛-四乙烯五胺	45
	聚醚(N330)	20		促进剂(DMP-30)	5.0
	石英粉(300目)	30			
	偶联剂(KH-550)	5.0			
	其他助剂	适量			

A∶B组分=3∶1

(40) 金属与玻璃钢粘接用室温固化环氧胶黏剂配方 3 (单位：质量份)

环氧树脂(E-51)	100	气相法二氧化硅	5.0
邻苯二甲酸二丁酯	15	四乙烯五胺	13
氧化铝粉(300目)	25	其他助剂	适量

(41) 铜、钢粘接的耐水耐油性室温固化环氧胶黏剂配方 (单位：质量份)

环氧树脂(E-51)	100	石英粉(200目)	50
聚硫橡胶(N-210)	20	其他助剂	适量
乙二胺	10		

(42) 铝合金粘接用室温固化环氧胶黏剂配方 (单位：质量份)

A组分	环氧树脂(E-44)	100	B组分	环氧树脂(E-51)	3.0
	环氧树脂(B-63)	20		2-乙基-4-甲基咪唑	3.0
	聚硫橡胶(JLY-121)	30		二乙烯三胺	10
	其他助剂	适量		其他助剂	适量
				促进剂(DMP-30)	6.0
				偶联剂(KH-550)	3.0

(43) 金属、橡胶、塑料、木材等粘接用室温固化环氧胶黏剂配方 (单位：质量份)

A组分	环氧树脂(E-51)	100	B组分	二乙烯三胺	12.5
	丁腈橡胶(40)	4.0		其他助剂	适量
	磷酸三甲酚酯	75			
	三氧化二铝(300目)	50			

A∶B组分=1.44∶0.33

(44) 金属、陶瓷、塑料粘接用室温固化环氧胶黏剂配方 (单位：质量份)

A组分		B组分	
环氧树脂(E-42)	50	聚酰胺(651)	40
环氧树脂(E-51)	50	二甲基苯胺	15
环氧树脂(B-63)	25	二乙烯三胺	5.0
聚硫橡胶(JLY-121)	15	氧化铝粉(300目)	50
其他助剂	适量	偶联剂(KH-550)	3.0
		其他助剂	适量

A∶B组分＝150∶113

(45) 铝、钢、玻璃等粘接用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分		B组分	
环氧树脂(E-42)	100	聚酰胺(650)	140
环氧树脂(B-63)	20	三氧化二铝粉(300目)	50
环氧稀释剂(690)	10	偶联剂	3.0
其他助剂	适量	其他助剂	适量

A∶B组分＝100∶147

(46) 金属与玻璃粘接用室温固化环氧胶黏剂配方1（单位：质量份）

A组分		B组分	
环氧树脂(E-51)	100	聚酰胺(651)	100
环氧树脂(B-63)	20	二甲基苯胺	5.0
环氧稀释剂(501)	10	偶联剂(B201)	3.0
磷酸三甲酚酯	15	聚硫橡胶(JLY-121)	20
其他助剂	适量	三氧化二铝粉(300目)	50
		其他助剂	适量

A∶B组分＝100∶124

(47) 金属与玻璃粘接用室温固化环氧胶黏剂配方2（单位：质量份）

A组分		B组分	
环氧树脂(E-51)	100	苯酚-甲醛-四乙烯五胺	45
聚醚(N330)	20	促进剂(DMP-30)	5.0
石英粉(200目)	30	C组分	
其他助剂	适量	偶联剂(KH-550)	5.0

配比：A∶B∶C＝3∶1∶0.1

(48) 金属与陶瓷粘接用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	二乙烯三胺	8～10
邻苯二甲酸二丁酯	10	其他助剂	适量

(49) 金属、木材及多孔材料粘接用室温固化环氧胶黏剂配方(单位:质量份)

A组分	环氧树脂(D-17)	100	B组分	草酸	15
	聚乙烯缩丁醛	40		乙醇	适量
	乙醇	适量		其他助剂	适量

A∶B组分=150∶15

(50) 金属与塑料粘接用室温固化环氧胶黏剂配方1(单位:质量份)

环氧树脂(E-44)	50	其他助剂	适量
聚酰胺(650)	50		

(51) 金属与塑料粘接用室温固化环氧胶黏剂配方2(单位:质量份)

环氧树脂(E-44)	100	滑石粉(200目)	30～40
二乙烯三胺	10	其他助剂	适量
苯乙烯	5～10		

(52) 金属与PS泡沫塑料粘接用室温固化环氧胶黏剂配方(单位:质量份)

环氧树脂(E-42)	100	水	10
乙二胺氨基甲酸酯	15	其他助剂	适量
生石灰(100目)	60		

(53) 金属和橡胶塑料与木材粘接的室温固化环氧胶黏剂配方(单位:质量份)

A组分	环氧树脂(E-51)	100	B组分	二乙烯三胺	12.5
	液体丁腈橡胶(40)	4.0		其他助剂	适量
	磷酸三甲酚酯	15			
	三氧化铝(300目)	50			

A∶B组分=100∶7.4

(54) 金属与胶木粘接的室温固化环氧胶黏剂配方(单位:质量份)

环氧树脂(E-44)	100	三氧化二铝粉末(300目)	
苯二甲胺	20	偶联剂(KH-560)	15
邻苯二甲酸二丁酯	10	其他助剂	适量

(55) 玻璃钢粘接用室温固化环氧胶黏剂配方(单位:质量份)

环氧树脂(E-51)	100	白炭黑	2～5
邻苯二甲酸二丁酯	15	四乙烯五胺	13.0
三氧化二铝粉末(300目)	25	其他助剂	适量

(56) 塑料管道粘接用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分			B组分	
	E-44 环氧树脂	100	二乙烯三胺	8.0
	聚硫橡胶	30	DMP-30 促进剂	5.0
	其他助剂	适量	硫脲	3.0
			其他助剂	适量

(57) 粘接与密封用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	二乙烯三胺	10
聚酯(202)	10～20	石油磺酸	5.0
生石灰(200 目)	50	其他助剂	适量

(58) 真空粘接与密封用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	2-乙基-4-甲基咪唑	2.5～5.0
聚酰胺(200)	50	其他助剂	适量

(59) 常温堵漏密封用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分			B组分	
	环氧树脂(E-44)	100	硫醇-环氧加成粉	100
	稀释剂(ZH-122)	20	酸洗石棉粉(250 目)	30
			聚硫橡胶(JLY-121)	10
			偶联剂(B201)	2.6
			促进剂(DMP-30)	1.6
			其他助剂	适量

A∶B组分＝1.2∶1.44

(60) 机械粘接修复用室温固化环氧胶黏剂配方 1（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	偶联剂(KH-550)	3.0
稀释剂(690)	10	聚酰胺(650)	14
甘油环氧树脂(662)	20	其他助剂	适量
三氧化二铝粉末(300 目)	适量		

(61) 机械粘接修复用室温固化环氧胶黏剂配方 2（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	铜粉(600 目)	15
聚酰胺(650)	50～80	其他助剂	适量

(62) 铸铁件修复用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	二乙氨基丙胺	7.0
聚酰胺(650)	100	其他助剂	适量
邻苯二甲酸二丁酯	10		

(63) 水泥制品修复打底用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	多乙烯多胺	15
瓷粉(200目)	20	其他助剂	适量

(64) 化工设备修复粘接用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	瓷粉(200目)	15
多乙烯多胺	20	其他助剂	适量
邻苯二甲酸二丁酯	10		

(65) 扬声器磁回路粘接的环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	苯二甲胺	20
邻苯二甲酸二丁酯	10	其他助剂	适量

(66) 蓄电池壳修复用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	50	石墨粉(300目)	2.5
邻苯二甲酸二丁酯	7.5	石英粉	2.5
三乙烯三胺	3.5	其他助剂	适量

(67) 毛刷猪鬃与铁皮粘接用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	滑石粉(200目)	30
邻苯二甲酸二丁酯	10	β-羟乙基乙二胺	15
丙酮	10	其他助剂	适量

(68) 板式冲压模粘接用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	乙二胺	8.0
邻苯二甲酸二丁酯	25	石英粉(200目)	50～100
间苯二胺	15～20	其他助剂	适量

(69) 微电机定子硅钢片粘接用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	碳化铁	750
三乙醇胺	10	其他助剂	适量
邻苯二甲酸二丁酯	10		

(70) 电器元件粘接用室温固化环氧胶黏剂配方1（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	六亚甲基四胺	1.0～5.0
聚硫橡胶(JLY-121)	20	石英粉(200目)	50
乙二胺	10	其他助剂	适量

(71) 电器元件粘接用室温固化环氧胶黏剂配方2（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	云母粉(300目)	20～50
酚醛树脂(2127)	20	二乙烯三胺	10
液体丁腈橡胶(40)	2.5	其他助剂	适量
癸二酸二苄酯	5.0		

(72) 电器元件粘接用室温固化环氧胶黏剂配方3（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	邻苯二甲酸二丁酯	15
多缩水甘油醚(ZH-41)	20	石英粉(200目)	40
β-羟乙基乙二胺	18	其他助剂	适量

(73) 汽缸粘接用室温固化环氧高温结构胶黏剂配方（单位：质量份）

二氨基二苯醚环氧树脂	100	铁粉(300～400目)	20
液体丁腈橡胶(40)	10	其他助剂	适量
704固化剂	10		

(74) 船体修复用（水下用）室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	二乙烯三胺	10
聚酯(702)	20	石油磺酸	5.0
生石灰(160目)	50	其他助剂	适量

(75) 强碱性容器粘接修复用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-51)	100	B组分	聚酰胺(200)	200
	双酚S环氧树脂	100		偶联剂(KH-550)	4.0
	环氧树脂(D-17)	20		其他助剂	适量

(76) 油罐破裂抢救用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-51)		B组分	三氟化硼-四氢糠醛络合物	100
	PVC溶液			酸洗石棉粉(250目)	20
	石英粉(200目)			其他助剂	适量
	气相二氧化硅				
	其他助剂	适量			

A∶B组分=1.44∶0.33

(77) 汽车与拖拉机管路修复用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(711)	70	环氧树脂(712)	30

A组分			B组分	
	环氧树脂(E-20)	20	固化剂(703)	36
	聚硫橡胶(JLY-121)	20	偶联剂(KH-530)	2.0
	石英粉(200目)	40	促进剂(DMP-30)	1.0
	气相二氧化硅	2.0	其他助剂	适量
	其他助剂	适量		

A∶B组分＝4∶1

(78) 发动机汽缸补漏用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	促进剂(DMP-30)	3.0
液体聚硫橡胶	20～25	其他助剂	适量
多乙烯多胺	12		

(79) 灌缝用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

E-44环氧树脂	100	三乙醇胺	3.0
三羟基聚氧化丙烯醚(N-303)	20	其他助剂	适量
间苯二甲胺	16		

(80) 室温固化混凝土件用环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

E-44环氧树脂	100	石英砂(200目)	适量
邻苯二甲酸二丁酯	15	固化剂:二乙醇胺	4
三氧化二铝(300目)	30	二乙烯三胺	15
42.5级水泥	100	DMP-30	2

(81) 混凝土制品修复用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	水泥	500
铜亚胺	20	砂	550
水	5.0	其他助剂	适量

(82) 环氧浇注件用室温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(R-71)	170	轻质碳酸钙	102
固化剂(MNA)	142	其他助剂	适量
促进剂	0.85		

3.2 中温固化环氧胶黏剂

3.2.1 简介

中温固化环氧胶黏剂，是指在40～150℃范围内固化的环氧胶黏

剂，此类胶黏剂通常具有较高的粘接强度，因此被广泛应用于航天、电子、舰船、机械等领域。

高强度环氧胶黏剂一般选用双酚A型环氧树脂作为黏料。双酚A型环氧树脂具有粘接性能优异、机械强度高等优点，同时也有质脆、抗冲击性能差等缺点，而导致环氧胶黏剂的拉伸剪切强度不高，难以满足目前工程上对胶黏剂日益增长的性能要求。为此，要用增韧剂加以改性，采用性能适中的固化剂可制备出满足使用性能的胶黏剂。

3.2.2 中温固化高强度环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51∶E-44=1∶1)	100	偶联剂(KH-550)	2～3
		固化剂(SL-1)	33
奇士增韧剂	23～30	其他助剂	适量

(2) 制备方法　按配方称重，投入高速混合机中，在一定温度下搅拌混合均匀，即可出料。注意胶料要与固化剂分别存放，使用时在混合后施加。

(3) 性能　固化温度对拉伸剪切强度的影响见表3-27。

表3-27　固化温度对拉伸剪切强度的影响

固化温度/℃	拉伸剪切强度/MPa	最大值/MPa
50	10.9	12.6
60	21.9	23.0
80	38.6	42.1
100	36.6	43.8
120	34.7	37.3
140	32.9	34.0

注：1. 预先在50℃环境下放置1h。

2. A：m(E-51)/m(E-44)=1/1，m_{CC}/m_A=30%。B：固化剂为SL-1。

此种胶黏剂合理的固化温度应为50℃×1h+80℃×1h。

3.2.3 中温固化耐高温环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	钛白粉	30
聚酰胺固化剂(315)	65	端氨基丁腈橡胶(ATBN)	20
促进剂	5.0	其他助剂	适量

(2) 制备方法　按配方称重，将物料投入反应釜内，在一定温度下反应一段时间即可出料。施胶前，应预先与固化剂混合均匀，便可施加胶黏剂。

(3) 性能　见表3-28～表3-31。

表3-28　固化条件与剪切强度的关系

固化条件	测试温度/℃	剪切强度/MPa
80℃×4h	25	37.2
80℃×4h	200	3.02

表3-29　不同温度下的粘接剪切强度

测试温度/℃	−60	25	80	150	200
实测值/MPa	30.3	37.2	20.5	4.12	3.02

表3-30　粘接件经介质浸泡的剪切强度变化

项　目	80℃×4h		25℃×7d	
	剪切强度/MPa	变化率/%	剪切强度/MPa	变化率/%
未浸泡	35.8	—	33.5	—
航空润滑油	36.3	+1.4	29.5	−11.9
航空煤油	36.8	+2.8	27.3	−18.5
丙酮	35.4	−1.1	27.3	−18.5
乙醇	34.9	−2.5	27.8	−17.0
人工海水	31.9	−10.9	31.0	−7.5

表3-31　胶黏剂固化物经介质浸泡的质量变化

项　目	80℃×4h			25℃×7d		
	未浸前质量/g	浸泡后质量/g	变化率/%	未浸前质量/g	浸泡后质量/g	变化率/%
航空润滑油	19.00	19.00	+0.01	12.86	12.86	+0.02
航空煤油	16.11	16.11	+0.01	14.21	14.21	+0.01
丙酮	26.90	26.93	+0.11	37.78	37.99	+0.54
乙醇	20.32	20.34	+0.08	16.44	16.51	+0.47
人工海水	12.69	12.69	+0.01	13.70	13.70	+0.02

采用 500V 电阻摇表测试此胶黏剂固化物的绝缘电阻，大于 500MΩ，说明此胶黏剂的电绝缘性能较好。

(4) 效果　采用 ATBN 对环氧树脂增韧，可制成室温固化耐热 200℃的胶黏剂。该胶黏剂具有较好的粘接强度、耐介质性、耐温性、电绝缘性能，满足某项目的技术要求。

3.2.4 中温固化通用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-54)	100	咪唑改性物	1.0
改性苯二甲胺(A-50)	24	其他助剂	适量
低分子聚酰胺(650)	20		

(2) 制备方法　按配方称重，投入高速混合机中搅拌混合一段时间，混合均匀后便可出料。此胶固化条件为：40℃/0～5h，60℃/0.5h，80℃/2h。

(3) 性能　见表 3-32。

表 3-32　中温固化环氧树脂胶黏剂的性能

性　能	指　标	性　能	指　标
弯曲强度/MPa	86.2	拉剪强度/MPa	
弯曲模量/GPa	2.12	45# 钢	9.95
冲击强度/(kJ/m²)	14.6	硬铝合金	7.45
热变形温度/℃	75	黄铜	7.45

(4) 效果　为满足某军工项目用胶黏剂的要求，立足国产原材料，选择耐热性较高的改性苯二甲胺固化环氧树脂，并运用增韧、催化等手段以增加韧性，降低固化温度，获得性能较高的低温固化耐热胶黏剂。

3.2.5 中温固化低黏度环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A 组分

环氧树脂(YD128)	100	偶联剂(K-550)	1.0
活性稀释剂(EPG660)	10～15	其他助剂	适量
气相二氧化硅	适量		

B组分

固化剂(HD-MG)	10	其他助剂	适量
促进剂(DMP-30)	33		

(2) 制备方法　按配方分别称重投入高速混合机中，在一定温度下，混合一段时间，混合均匀为止。A、B组分出料后分别包装存放备用。待使用时，再将其混合均匀后，施胶。

(3) 性能　见表3-33和表3-34。

表3-33　浸渍胶标准要求

性能项目		性能要求	
		A级胶	B级胶
胶体性能	拉伸强度/MPa	≥40	≥30
	拉伸弹性模量/MPa	≥2500	≥1500
	伸长率/%	≥1.5	≥1.5
	弯曲强度/MPa	≥50	≥40
	压缩强度/MPa	≥70	≥70
粘接能力	钢/钢拉伸剪切强度/MPa	≥14	≥10
	钢/钢不均匀扯离强度/MPa	≥20	≥15

表3-34　环氧胶力学性能

温度/℃	固化时间/d	压缩强度/MPa	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/MPa	伸长率/%	弯曲强度/MPa	钢/钢拉伸剪切强度/(kN/m)	钢/钢不均匀扯离强度/MPa	混凝土粘接拉伸强度/MPa
29	2	35.7	—	—	—	—	—	—	—
29	6	66.8	—	—	—	—	—	—	—
29	7	68.7	35	2300	1.5	60	18	22	2.5(混凝土破坏)
29	8	68.7	38	2320	—	65	—	—	—
29	10	70.7	42	2550	—	70	—	—	—
29	14	77.0	—	—	—	—	—	—	—
29	20	82.0	—	—	—	—	—	—	—
29	30	82.0	46	2880	—	80	—	—	—
80	3h	86.1	50	3003	1.5	88	22	25	2.5(混凝土破坏)

(4) 效果

① 常温下随着固化时间的延长，固化物力学性能均有所增长，且在10 d左右基本可以达到A级浸渍胶的各项指标要求。

② 80℃/3 h样品的强度高于常温/30 d的样品，且均超过A级

胶要求，说明进行中温后固化有利于提高胶的强度。

③ 固化胶的伸长率不太高，说明脆性偏大，需进一步改善固化剂韧性。

3.2.6 中温固化桐马环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

桐马环氧胶黏剂	100	其他助剂	适量
高效液体促进剂(MG)	10～15		

(2) 制备方法

① 促进剂的制备　选取不同的咪唑类及酸酐类固化剂，按一定比例在70～80℃反应1h，冷却，得到低黏度棕褐色液体化合物MG，再将其加入到环氧树脂中，再加适量的有机溶剂，即制得MG的母液。

② 含不同促进剂的桐马环氧胶黏剂的制备　为了对比研究不同促进剂对胶黏剂固化工艺的影响，制备了以下不同促进剂的胶黏剂。

a. 含原潜伏性固化促进剂A的胶黏剂（A胶）。

b. 只含固化促进剂MG的胶黏剂（B胶）。

c. 含促进剂A的胶黏剂中加入一定量的固化促进剂MG（C胶）。

(3) 性能　固化工艺条件：A胶云母带绕包的小线棒压制工艺为130℃/2h+170℃/5h；B胶和C胶云母带绕包的小线棒压制工艺为80℃/2h+150℃/3h。

三种配方的胶黏剂胶化时间及其胶化片的介质损耗因数见表3-35。

表3-35　三种配方的胶黏剂胶化时间及其胶化片的介质损耗因数

胶黏剂	温度/℃	胶化时间/min	介质损耗因数/%	
			常态	155℃
A胶	170	9	0.480	2.14
B胶	150	8.5	0.252	2.75
C胶	150	9.1	0.420	1.61

三种胶黏剂制造的云母带包绕的小线棒介质损耗因数见表3-36。

表 3-36 三种胶黏剂制造的云母带包绕的小线棒介质损耗因数

胶黏剂	介质损耗因数/%	
	常态	155℃
A胶	0.148	2.34
B胶	0.312	1.75
C胶	0.238	1.97

(4) 效果

① 桐马环氧胶黏剂中加入促进剂MG，使固化温度由170℃降至150℃，固化时间缩短，能耗得以降低，并且固化后的介质损耗仍保持在较高水平。

② 在MG与A复配作桐马环氧粉云母胶黏剂的促进剂时，其促进效果比MG单独使用时效果更加理想。

③ 电机制造应用含MG促进剂的桐马环氧胶黏剂制造的粉云母带，可大大降低电机生产的能源消耗，提高劳动生产率，在高、低压电机上有广阔的应用前景。

3.2.7 中温固化双组分高强度环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A组分

环氧树脂(E-51)	50～100	纳米碳酸钙	10～30
环氧树脂(E-390)	0～50	其他助剂	适量
聚醚多元醇(220)	15		

B组分

端氨基聚醚(T-403)	50	偶联剂(K-550)	适量
叔胺促进剂	3	其他助剂	适量
纳米碳酸钙	15		

(2) 制备方法 A与B组分分别称重，分别混合均匀，在三辊研磨机上研磨两次即可，并分别包装备用。

(3) 性能与效果

① 研制了一种中温固化双组分高强度环氧胶黏剂，通过选用不同黏度的环氧树脂并添加纳米碳酸钙，控制甲组分黏度在8～20Pa·s。

② 选用促进剂M为3份，实现了胶黏体系中温快速固化。

③ 表面采用偶联剂处理后，120℃/2h固化后铝-铝、钢-钢粘接剪切强度达45MPa和51MPa。

④ 钢-钢粘接室温放置20h左右，剪切强度为5.8MPa，可以安装加热设备进行固化。

3.2.8 中温固化单组分环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	炭黑	适量
双氰胺	5.0	消光粉	10～20
有机脲	7.0	其他助剂	适量
端羟基丁腈橡胶	10～20		

(2) 制备方法　按配方称重，投入反应釜内，在一定温度下，反应一段时间，待反应完全、混合均匀后，便可出料包装备用。

(3) 性能　见表3-37。

表3-37　胶黏剂的主要性能

项　目	性　能	项　目	性　能
外观	黑色膏状物	拉伸强度/MPa	24.5
黏度(25℃)/Pa・s	23	剪切强度/MPa	17.8
固化条件	120℃/30min	贮存期(25℃)/月	＞3

注：粘接材料为铝/铝。

(4) 效果

① 环氧树脂-双氰胺-有机脲固化体系的最佳配比为100：5：7，贮存期达3个月以上，可在120℃/30min条件下迅速固化。

② 选用微粉蜡和气相二氧化硅复合消光剂可使固化后的胶膜表面无光；胶黏剂黏度低，触变性低，易于施工操作。

③ 该环氧胶黏剂综合性能优良，用于集成电路的软封装可取得满意的应用效果。

3.2.9 中温固化耐烧蚀环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	偶联剂(KH-550)	1～3
甘油环氧树脂	23～30	2-乙基-4-甲基咪唑	30～40
云母粉(300 目)	15～30	气相法炭黑	适量
三氧化二铝粉(200)目	5～10	其他助剂	适量

(2) 制备方法　按配方称重，将物料投入反应釜或高速混合器中，在一定的温度下，反应混合一段时间，待充分混合均匀即可出料，包装备用。

(3) 性能　见表 3-38 和表 3-39。

表 3-38　固化后胶黏剂的力学性能

编号	拉伸强度/MPa	剪切强度/MPa	冲击强度/(kJ/m²)
1	28.8	22.5	5.8
2	28.4	23.9	7.3
3	27.0	23.4	5.4
4	27.1	21.1	6.5
5	27.6	21.0	5.7
平均值	27.8	22.4	6.1

表 3-39　固化后胶黏剂的线烧蚀率和质量烧蚀率

编号	试样原厚度/mm	烧后试样厚度/mm	试样原质量/g	烧后试样质量/g	烧蚀时间/s	线烧蚀率/(mm/s)	质量烧蚀率/(g/s)
1	7.86	4.34	5.72	4.65	6.78	0.52	0.16
2	7.63	5.03	5.74	4.84	6.63	0.39	0.14
3	8.03	5.40	5.82	4.85	6.73	0.39	0.15
4	7.89	4.48	5.83	4.79	6.49	0.53	0.16
5	8.16	5.13	5.94	4.90	6.59	0.47	0.15
平均值	7.91	4.88	5.81	4.81	6.64	0.46	0.15

(4) 效果　该中温固化的环氧树脂结构胶经过长期的生产实践证明，能够满足小型固体火箭发动机中金属和玻璃钢之间的粘接、金属与石墨之间的粘接。胶黏剂工艺性能良好，强度较高，烧蚀性能优良，并且可以用于民用的同类产品。根据使用的需要，该胶黏剂的粘接强度、冲击强度还可以进一步提高。

3.2.10　新型中温固化环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

E-51 环氧树脂	150	液体丁腈橡胶	25
E-44 环氧树脂	50	双氰胺改性固化剂	10～30

(2) 制备方法　按配方比例精确称量，首先将两种环氧树脂加入反应釜内，然后加入液体丁腈橡胶，在150℃下反应0.5h，便制得内增韧树脂，最后加入双氰胺改性固化剂，待混合均匀后便可使用。必要时还可加入所需助剂以加速反应或调节黏度。

固化条件：在140℃下固化6h。

(3) 性能　该胶室温贮存120d黏度为18Pa·s，小于设计要求20Pa·s，其剪切强度为11.9MPa，热老化性能见表3-40和表3-41。

表 3-40　胶黏剂耐湿热、老化性能的考核

老化时间/h	剪切强度/MPa	剥离强度/(kN/m)	老化时间/h	剪切强度/MPa	剥离强度/(kN/m)
0	26.3	6.8	1500	24.1	5.6
500	26	6.6	2000	22.3	5.0
1000	25.2	6.1	—	—	—

表 3-41　150℃热老化性能的考核（空气介质）

老化时间/h	剪切强度/MPa	剥离强度/(kN/m)	老化时间/h	剪切强度/MPa	剥离强度/(kN/m)
0	26.3	4.4	200	26.4	4.3
50	26.4	4.4	250	26.2	4.2
100	26.5	4.4	300	26.2	4.2
150	26.5	4.3	—		

配制胶黏剂时，分别加入液体丁腈15份、20份、25份、30份，于140℃下固化6h，粘接铝合金试片，固化后测剪切强度和剥离强度，见表3-42。

表 3-42　丁腈用量对剪切及剥离强度的影响

液体丁腈含量/%	不同温度下的剪切强度/MPa			不同温度下的剥离强度/(kN/m)		
	−30℃	20℃	150℃	−30℃	20℃	150℃
15	21.1	18.7	13.4	1.9	2.8	1.0
20	23.9	21.6	12.2	2.0	2.9	1.3
25	29.0	26.3	11.9	5.4	6.8	4.4
30	30.2	20.1	9.8	6.1	6.0	2.7

由表3-42可见，液体丁腈加入25份时，具有较高的剪切及剥离强度。

按25份丁腈加入量配比，在140℃下固化，固化时间对剪切强度和剥离强度的影响，见表3-43。

表3-43 固化时间对剪切强度和剥离强度的影响

固化时间/h	不同温度下的剪切强度/MPa		不同温度下的剥离强度/(kN/m)	
	20℃	150℃	20℃	150℃
4	24.0	9.2	3.2	2.1
5	25.7	9.8	5.0	3.7
6	26.3	11.8	6.8	4.4
7	26.3	11.8	6.9	4.3

由表3-43可见，固化6h试片具有较高的剪切强度和剥离强度，因此，确定140℃固化6h为本胶黏剂固化条件。

（4）应用　本胶黏剂可在140℃下固化，可在−30～150℃下应用于不锈钢与橡胶的粘接，如高级换热器的组装。

3.2.11 中温固化环氧胶黏剂系列配方

（1）通用型中温固化环氧胶黏剂配方1（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	2-甲基咪唑	1.0
液体丁腈橡胶	20	其他助剂	适量

固化条件：60℃/(2～6) h

（2）通用型中温固化环氧胶黏剂配方2（单位：质量份）

环氧树脂 W-95	89	*N*-对氯代苯基-*N*,*N*′-二甲基脲	2.86
对氨基苯酚环氧树脂	11		
端羟基丁腈橡胶	26.9	双氰胺	4.4

（3）通用型中温固化环氧胶黏剂配方3（单位：质量份）

对氨基苯酚环氧树脂	60	铬酸锶	10
环氧化酚醛树脂	40	双氰胺	适量
石棉粉	30	其他助剂	适量

（4）通用型中温固化环氧胶黏剂配方4（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-44)	150	B组分	聚酰胺(650)	100
	聚醚(N-330)	10		间苯二胺(DMP-30)	25

B组分	乙醇胺	10	B组分	其他助剂	适量
	高岭土	51			

A∶B组分=2∶1；固化条件：60℃/2h

(5) 通用型中温固化环氧胶黏剂配方5（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	邻苯二甲酸二丁酯	10
聚氨酯预聚体	50	滑石粉(200目)	30
二乙烯三胺	10	其他助剂	适量

固化条件：60℃/4h

(6) 通用型中温固化环氧胶黏剂配方6（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	2-乙烯-4-甲基咪唑	10
液体端羟基丁腈橡胶	30～40	其他助剂	适量

固化条件：120℃/3h

(7) 通用型中温固化环氧胶黏剂配方7（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	间苯二胺	10～15
液体端羟基丁腈橡胶	30～40	其他助剂	适量

固化条件：120℃/3h

(8) 通用型中温固化环氧胶黏剂配方8（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	苯基二丁脲	16
液体丁腈橡胶(90)	20	白炭黑	2.0
双氰胺	10	其他助剂	适量
苯氰胺	10		

固化条件：90℃/8h或130℃/2h

(9) 双组分通用型中温固化环氧胶配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-44)	100	B组分	2-乙基-4-甲基咪唑	7.0
	环氧树脂(D-17)	30		邻苯二甲酸二丁酯	5.0
	聚硫橡胶(JLY-121)	10～20		石英粉(200目)	30～50
				偶联剂(KH-550)	2.0
	其他助剂	适量		其他助剂	适量

A∶B组分=10∶1；固化条件：100℃/2h

(10) 中温快速固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-51)	100	B组分	三氟化硼-四氢呋喃络合物	70
	邻苯二甲酸二丁酯	15		磷酸	147
	石英粉(270目)	35		2-甲基咪唑	43.7
	白炭黑	1.5		白炭黑	适量
	其他助剂	适量		其他助剂	适量

A∶B组分=(5~7)∶1；固化条件：(100~130)℃/3h

(11) 耐-100℃的中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分			B组分	
环氧树脂(E-51)	100		聚酯树脂(241)	100
2-乙基-4-甲基咪唑	4.0		2,4-二甲苯二异氰酸酯	8.5
			铝粉(300目)	适量
			其他助剂	适量

A∶B组分=3∶2；固化条件：100℃/h

(12) 超低温用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分			B组分	
环氧树脂(E-51)	100		聚酯树脂(N-215)	100
2-乙基-4-甲基咪唑	4.0		2,4-二甲苯二异氰酸酯	8.5
铝粉(200目)	4.0			
偶联剂(KH-550)	2.0			
其他助剂	适量			

A∶B组分=3∶2；固化条件：加热100℃/4h

(13) 超低温用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

四氢呋喃环氧树脂	100	偶联剂(KH-550)	4.0
固化剂(S90)	20	其他助剂	适量

固化条件：60℃/4h

(14) 耐油性、高强度中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	乙醇	250
羟甲基化聚酰胺(SY-61)	90	其他助剂	适量

固化条件：100℃/1h；150℃/3h

(15) 耐水、耐油性中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	间苯二酚	7~10
氨酚醛树脂	20~60	其他助剂	适量

固化条件：80℃/30min；0.5MPa下 150℃/10h

(16) 耐老化中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	聚酰胺(650)	100
环氧树脂(D-17)	20~30	三氧化二铝粉(250~300目)	20
二缩水甘油醚(ZH-122)	10	其他助剂	适量

固化条件：80℃/1h；150℃/1.5h

(17) 耐老化、高强度中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

组分	用量	组分	用量
环氧树脂(E-51)	100	聚酰胺(650)	94
环氧树脂(D-17)	30	三氧化二铝粉(300目)	20
环氧稀释剂(600)	10	其他助剂	适量

固化条件：80℃/1h；150℃/1h

(18) 高强度中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

组分	用量	组分	用量
环氧树脂(E-51)	100	2-乙基-4-甲基咪唑	2.0
MNA酸酐	80	其他助剂	适量
液体丁腈橡胶(40)	20		

固化条件：80℃/0.5h；120℃/3h

(19) 耐热、耐老化中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

	组分	用量		组分	用量
A组分	碳酸钙粉	71	B组分	环氧树脂E-51	100
	聚硫橡胶JLY-121	100		碳酸钙(200目)	79
	DMP-30促进剂	15			

A∶B=1∶1；120℃固化1h

(20) 耐热性中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

组分	用量	组分	用量
环氧树脂(E-51)	50	双氰胺	9.0
酚醛树脂(2127)	100	8-羟基喹啉酮	1.5
铝粉(200目)	150	其他助剂	适量

固化条件：150℃/1h

(21) 耐磨性好的中温固化环氧胶配方（单位：质量份）

	组分	用量		组分	用量
A组分	环氧树脂(E-44)	100	B组分	三乙烯四胺	50
	环氧丙烷丁基醚(501)	10		二乙烯三胺环氧丙烷丁基醚缩合物	126
	邻苯二甲酸二丁酯	10		二乙烯三胺	45
	还原铁粉(200目)	15		乙二胺	30
	钛白粉(200目)	30		其他助剂	适量
	二硫化钼(300目)	80			
	胶体石墨	20			
	气相二氧化硅	1.0			
	其他助剂	适量			

A∶B组分=100∶25；固化条件：100℃/3h

(22) 抗震、耐老化抗辐射中温固化环氧胶配方（单位：质量份）

组分	用量	组分	用量
环氧树脂(E-44)	100	液体丁腈橡胶(40)	20

间苯二胺	10	乙炔炭黑	5.0
间苯二酚	1.0	其他助剂	适量
石英粉(200目)	30		

固化条件：85℃/2h；140℃/5h

(23) 金属粘接用中温固化环氧胶黏剂配方1（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	其他助剂	适量
聚硫橡胶(JLY-121)	30		

固化条件：100℃/3h

(24) 金属粘接用中温固化环氧胶黏剂配方2（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	酚醛树脂	30～50
乙二胺	10	其他助剂	适量

固化条件：120℃/(2～4)h

(25) 金属粘接用中温固化环氧胶黏剂配方3（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-51)	100	B组分	聚酰胺(651)	50
	环氧树脂(D-17)	20		间苯二胺/4,4-二氨基二苯基甲烷	20
				促进剂(DMP-30)	1.0
				偶联剂(KH-550)	1.0

A∶B组分＝1∶1；固化条件：60℃/3h

(26) 金属粘接用中温固化环氧胶黏剂配方4（单位：质量份）

环氧树脂(E-20)	100	其他助剂	适量
双氰胺	10		

固化条件：140℃/3h

(27) 金属粘接用中温固化环氧胶黏剂配方5（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	羰基铁粉(200目)	250
邻苯二甲酸二丁酯	10	其他助剂	适量
多乙烯多胺	15		

(28) 金属粘接用中温固化环氧胶黏剂配方6（单位：质量份）

羟甲基环氧树脂	100	聚酰胺(650)	15～30
环氧稀释剂(600)	15～30	硫脲己二胺缩合物	20
液体端羧基丁腈橡胶	15～25	其他助剂	适量

固化条件：60～80℃/2h

(29) 金属粘接用中温固化环氧胶黏剂配方7（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	液体丁腈橡胶	10～20

氧化铝(300 目)	20～35	2-乙基-4-甲基咪唑	10
气相法二氧化硅	5.0	其他助剂	适量

固化条件：70℃/3h

(30) 铝合金粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	聚酰胺(650)	94
环氧树脂(D-17)	28.5	二硫化钼(250 目)	20
稀释剂(600)	10	其他助剂	适量

固化条件：80℃/1h；150℃/1h

(31) 铝、铜、钢粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷	20
聚氨酯	20～30	其他助剂	适量

固化条件：在 0.02MPa 下，60℃/1h；100℃/2h

(32) 铸铁件粘接用中温固化环氧结构胶配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	铁粉(160 目)	100
聚硫橡胶(JLY-124)	30	其他助剂	适量
间苯二胺	16		

固化条件：80℃/3h

(33) 多孔金属材料粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A 组分	环氧树脂(D-17)	100	B 组分	草酸	15
	聚乙烯醇缩丁醛	30～50		乙醇	适量
	乙醇	适量			
	其他助剂	适量			

A∶B 组分＝50∶3；固化条件：100～120℃/4h

(34) 金属与非金属粘接用中温固化环氧胶黏剂配方 1（单位：质量份）

环氧树脂	100	苯基二丁脲	16
液体丁腈橡胶	20	白炭黑	2.0
双氰胺	10	其他助剂	适量

固化条件：90℃/8h；100℃/10h

(35) 金属与非金属粘接用中温固化环氧胶黏剂配方 2（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-42)	100	B组分	己二胺	10
	酚醛-丁腈共聚物	100		其他助剂	适量
	丙酮	100			

A：B组分=30：1；固化条件：80℃/(3～6)h

(36) 金属与非金属粘接用中温固化环氧胶黏剂配方3（单位：质量份）

羟甲基环氧树脂	100	聚酰胺(650)	20
环氧稀释剂(ZH-22)	20	硫脲己二胺缩合物	20
液体端羧基丁腈橡胶	20	其他助剂	适量

固化条件：60～80℃/2h

(37) 金属与非金属粘接用中温固化环氧胶黏剂配方4（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	2-甲基咪唑或二苯胺	1.0
端羟基丁腈橡胶	20	二氧化硅粉(200目)	1.5
双氰胺	10	其他助剂	适量

固化条件：80℃/1h

(38) 金属与非金属粘接用中温固化环氧胶黏剂配方5（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	羰基铁粉(200目)	200～300
邻苯二甲酸二丁酯	10～15	其他助剂	适量
间苯二胺	10～15		

固化条件：130～140℃/3h

(39) 金属与非金属粘接用中温固化环氧胶黏剂配方6（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	70	双氰胺	10
环氧树脂(E-44)	30	白炭黑	3.0
聚醚(N-330)	20	其他助剂	适量
聚硫橡胶	10		

固化条件：150℃/4h

(40) 金属与非金属粘接用中温固化环氧胶黏剂配方7（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	稀释剂(ZH-122)	20
羟基硅氧烷	5.0	聚酰胺(200)	100

多乙烯多胺	2～5	其他助剂	适量
双氰胺	8.0		

固化条件：120℃/4h

(41) 金属、陶瓷粘接用中温固化环氧胶黏剂1（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	丁腈橡胶	10
乙二胺	7～10	瓷粉(200目)	50～100
邻苯二甲酸二丁酯	10～20	其他助剂	适量

固化条件：60℃/2～3h

(42) 金属、陶瓷粘接用中温固化环氧胶黏剂2（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	邻苯二甲酸二丁酯	10
乙二胺	10	其他助剂	适量

固化条件：60℃/(2～3)h

(43) 金属、玻璃钢粘接用中温固化环氧胶黏剂配方1（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	间苯二胺	10～15
液体丁腈橡胶	20	其他助剂	适量
2-乙基-4-甲基咪唑	4.0		

固化条件：120℃/3h

(44) 金属、玻璃钢粘接用中温固化环氧胶黏剂配方2（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	六亚甲基四胺	4.0
酚醛树脂	10	8-羟基喹啉	1.1
三氧化二铝粉(300目)	50	其他助剂	适量

固化条件：100℃/12h

(45) 金属、塑料粘接用中温固化环氧胶配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	滑石粉(200粉)	40
二乙烯三胺	10	其他助剂	适量
苯乙烯	10		

固化条件：60℃/2h

(46) 金属、橡胶粘接用中温固化环氧胶配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-51)	100	B组分	间苯二胺	15
	液体丁腈橡胶(40)	4.0		其他助剂	适量
	磷酸三酚酯	15			
	三氧化二铝粉(300目)	50			

A∶B组分＝100∶10；固化条件：150℃/2h

(47) 金属、塑料、橡胶、木材等粘接用中温固化环氧胶黏剂配方1（单位：质量份）

A组分			B组分		
	环氧树脂(E-44)	150		聚酰胺(650)	100
	聚醚(N-330)	10		间苯二胺/DMP反应粉	25
				乙醇胺	10
				高岭土	50
				偶联剂(KH-550)	2.0
				其他助剂	适量

A∶B组分＝2∶1；固化条件：80℃/1h或60℃/2h

(48) 金属、橡胶、塑料、木材等粘接用中温固化环氧胶黏剂配方2（单位：质量份）

A组分			B组分		
	环氧树脂(E-51)	100		二乙烯三胺	10～15
	丁腈橡胶(40)	5～10			
	磷酸三甲苯酯	10～20			
	三氧化二铝粉(300目)	50～60			
	其他助剂	适量			

A∶B组分＝100∶74；固化条件：80～90℃/2h

(49) 非金属粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	多乙烯多胺	2～4
羟基硅氧烷	5.0	双氰胺	8.0
环氧稀释剂(600)	20	其他助剂	适量
聚酰胺(200)	10		

固化条件：120℃/4h

(50) PVC粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	环己酮	10
过氯乙烯	20	二乙烯三胺	10
二氯乙烯	90	其他助剂	适量

固化条件：70℃/2h

(51) 点焊用中温固化环氧胶黏剂配方1（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	70	双氰胺	10
环氧树脂(E-44)	30	白炭黑(200目)	3.0
聚醚树脂(N-330)	20	其他助剂	适量
低分子聚硫橡胶(JLY-121)	10		

固化条件：在 0.5MPa 下，150℃/4h

(52) 点焊用中温固化环氧胶黏剂配方 2（单位：质量份）

A 组分		B 组分	
环氧树脂(E-51)	100	2-乙基-4-甲基咪唑	10
环氧树脂(D-17)	30	咪唑	2～3
聚硫橡胶(JLY-121)	10	邻苯二甲酸二丁酯	5.0
其他助剂	适量	过氧化甲乙酮	0.5～1.0
		丙烯腈改性 E 二胺	4.0
		其他助剂	适量

A：B 组分＝150：16；固化条件：70℃/1h 100℃/3h

(53) 点焊用中温固化环氧胶黏剂配方 3（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	双亚戊基胺四硫化物	1.0
环氧树脂(D-17)	30	偶联剂(KH-560)	4.0
聚硫橡胶	35	丙基三乙氧基硅烷	6.0
液体丁腈橡胶	10	其他助剂	适量
4,4-二氨基二苯基甲烷	44		

固化条件：90℃/1h；150℃/4h

(54) 点焊用中温固化环氧胶黏剂配方 4（单位：质量份）

A 组分		B 组分	
环氧树脂(N-95)	100	环氧树脂(N-95)	30
4,4-二氨基二苯基甲烷	50	环氧树脂(E-52)	100
偶联剂(KH-550)	2.0	顺丁烯二酸酐	30
氯化亚锡/乙二醇	适量	液体丁腈橡胶	20
其他助剂	适量	其他助剂	适量

A：B 组分＝2：1；固化条件：150℃/4h

(55) 铝合金点焊用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	间苯二胺	13
邻苯二甲酸二丁酯	15	聚硫橡胶(JLY-121)	20
滑石粉(200 目)	40	其他助剂	适量
二乙烯三胺	1.0		

固化条件：80℃/3h

(56) 代替锡、银焊的中温环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	70	端羟基丁腈橡胶	10
环氧树脂(W-95)	30	稀释剂(600)	10
聚乙烯醇缩丁醛	7.0	2-乙基-4-甲基咪唑	1.5

间苯二胺	20	其他助剂	适量
银粉(200目)	250～300		

固化条件：80℃/1h；150℃/(2～3)h

(57) 机械主轴粘接修理用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	石墨粉(180周)	适量
聚酰胺(651)	40	其他助剂	适量
聚硫橡胶(620)	10		

固化条件：100～150℃/2h

(58) 汽车、拖拉机刹车片粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	三氧化二铝(300目)	适量
邻苯二甲酸二丁酯	12	酚醛树脂(2127)	40
乙二胺	8.0	其他助剂	适量

固化条件：150℃/1h

(59) 机床修复粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-44)	100	B组分	三乙烯四胺	51.6
	环氧丙烷丁基醚(501)	10		二乙烯三胺环氧丙烷丁基醚缩合物(593)	125.6
	二硫化铜	80		二乙烯三胺	43.9
	气相二氧化硅	1.0		乙二胺	31.9
	其他助剂	适量		其他助剂	适量

A：B组分＝100：25；固化条件：100℃/3h

(60) 硅钢片粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	40	邻苯二甲酸二丁酯	15
酚醛树脂(F-45)	60	其他助剂	适量
潜伏型固化剂(594)	10		

固化条件：120℃/2h

(61) 玻璃钢制品制备用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

酚醛环氧树脂(644)	100	丙酮	100
NA酸酐	68	其他助剂	适量
二甲基苯胺	2.0		

固化条件：90～100℃机压固化

(62) 电子元件粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	云母粉(300目)	20～60
酚醛树脂	10～20	二乙烯三胺	10～12
液体丁腈橡胶	2～5	其他助剂	适量
癸二酸二辛酯	5～6		

固化条件：60℃/2h

(63) 电子器件微晶玻璃粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	一缩二乙二醇	5～6
邻苯二甲酸二丁酯	5～10	石英粉(200目)	40
2-甲基咪唑	2～4	其他助剂	适量

固化条件：60℃/20h

(64) 电器产品粘接修理用中温固化环氧无毒胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	4,4-二氨基二苯基甲烷微胶囊	50
聚硫橡胶(JLY-121)	10	其他助剂	适量

固化条件：130℃/2h

(65) 集成电路硅片粘接与封装用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	*N*,*N*′-苯基二甲胺	1.15
聚壬二酸酐	50	其他助剂	适量

固化条件：80℃/1h；100℃/1h；120℃/1h

(66) 变压器铁芯粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	羰基铁粉(200目)	400
顺丁烯二酸酐	24	其他助剂	适量

固化条件：70～80℃配制，130～140℃/(5～6)h

(67) 变压件粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(711)	60	B组分	固化剂(703)	40
	环氧树脂(712)	40		偶联剂(KH-550)	2.0
	环氧树脂(E-20)	20		促进剂(DMP-30)	1.0
	聚硫橡胶(JLY-121)	10		其他助剂	适量
	其他助剂	适量			

A：B组分=5：1；固化条件：60℃/1h

(68) 磁性材料粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	羰基铁粉(200目)	200～300
邻苯二甲酸二丁酯	10～15	其他助剂	适量
间苯二胺	10～15		

固化条件：(130～140)℃/3h

(69) 磁铁元件粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	丙酮	10～15
己二胺	5～15	石墨粉(300目)	10～20
邻苯二甲酸二丁酯	10～15	其他助剂	适量
铁粉(300目)	100～150		

固化条件：140℃/(1～2) h

(70) 电磁铁铁芯粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	聚壬二酸酐	15
六羟邻苯二甲酸酐	80	其他助剂	适量

固化条件：120℃/2h

(71) 耐高温结构件粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	玻璃粉(200目)	50
647酸酐	80～100	其他助剂	适量
三氧化铝(200目)	50		

固化条件：120℃/3h

(72) 蜂窝状制品粘接用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	聚酰胺(200)	10
羟基硅氧烷	5.0	多乙烯多胺	8.0
稀释剂(600)	20	其他助剂	适量

固化条件：120～140℃/4h

(73) 电视机灌封用中温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	三乙醇胺	150～200
邻苯二甲酸酐	15	其他助剂	适量
石英粉(200目)	15		

固化条件：80～100℃/10h

3.3 高温固化环氧胶黏剂

3.3.1 耐高温环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(690)	100	4,4-二氨基二苯砜	30
双马来酰亚胺	50	其他助剂	适量
2,6-二氨基蒽醌	30		

固化条件：200℃/2h。

(2) 制备方法

① 2,6-二氨基蒽醌的合成　取顺丁烯二酸酐 100 份溶于二甲基甲酰胺，再分批加入 2,6-二氨基蒽醌 100 份，100℃反应 2h，再加入醋酸酐和醋酸钠于 100℃反应 2～3h，水洗，得 2,6-二氨基蒽醌双马。

② 胶黏剂的制备　按配方称量加入高速混合机或反应釜中，在一定温度下反应混合一段时间，待混合均匀后即可出料，包装备用。

(3) 性能　见表 3-44 和表 3-45。

表 3-44　不同时间的热老化强度（剪切强度）单位：MPa

温度/℃	0	200h	500h	1000h
20	22.7	22.8	22.6	22.7
250	10.5	10.6	10.5	10.4

表 3-45　不同时间下的耐湿热老化情况（剪切强度）

单位：MPa

温度/℃	0	500h	1500h	2000h	3000h
20	22.7	22.8	22.7	22.7	21.0
250	10.5	10.6	10.5	10.5	10.2

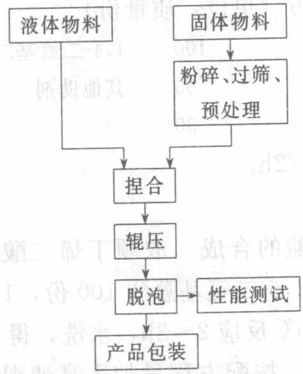
(4) 效果　双马来酰亚胺改性环氧树脂胶黏剂满足－55～200℃剪切强度 20MPa、250℃剪切强度 10MPa 的技术要求。

3.3.2 发泡型汽车点焊密封胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂	20～40	偶联剂	0.5～1.0
增韧剂	10～20	触变剂	0.2～1.0
导电剂	5～8	消烟剂	5～10
碳酸钙	20～30	复合固化剂[固化剂：促进剂＝10：(2～4)]	3～6
发泡剂	0.2～0.5		

(2) 制备方法　制胶工艺流程如下：



① 备料：将固体物料粉碎，过 100 目筛备用，需进行预处理的填料进行处理后备用。

② 混配：将配方中的全部液体物料投入捏合机中混合均匀后，将固体物料依次投入捏合机中混配。

③ 辊压：将捏合物的物料在三联辊上辊压 3 遍。

④ 脱泡：将辊压后的物料在真空脱泡机中进行脱泡。

⑤ 将脱泡后的物料进行性能测试，并按规定和要求包装即得成品。

(3) 性能　发泡型汽车点焊密封胶黏剂的性能见表 3-46。

表 3-46　发泡型汽车点焊密封胶黏剂的性能

项　　目	性能指标	项　　目	性能指标
外观	黑色糊状	阻燃性	30s 自熄
不挥发分/%	98	收缩性	不收缩
密度/(g/cm^3)	1.3	可焊性	强度下降<10%
黏度/Pa·s	300～330	对水阻漏性	不漏
流动性/mm		低温性	－29℃不开裂
常温	4～5	耐腐蚀性	合格
140℃	3～4	剪切强度/MPa	5.7
耐磷化冲洗	30s 后无影响	拉伸强度/MPa	1.6
抗电泳漆冲洗	洗不掉	贮存期稳定性(室温)/月	>3

固化条件：最低 150℃/20min，最高 170℃/20min，正常 160℃/20min。

(4) 应用　用于汽车挡泥板、车身侧面与底板、轮罩、仪表板等处的粘接与密封。

3.3.3 航天用环氧耐高温胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

四官能团环氧树脂(TGDDM)	100	固化剂(DDS)	10～20
聚醚酰亚胺(PEI)	25	其他助剂	适量

(2) 制备方法　将环氧树脂、聚醚酰亚胺按一定比例搅拌混合均匀，然后加入固化剂 DDS 以及溶剂，备用。固化工艺为 150℃/2h+180℃/2h+200℃/10h。固化后将试样在室温存放 16h 以上，然后进行性能测试。

(3) 性能　见表 3-47。

表 3-47　粘接效果测试

性　能	指标	测试结果
剪切强度(Al-Al)/MPa	15	20.9(室温)、19.3(150℃)、18.1(200℃)
剥离强度(Al-Al)/(N/cm)		190(室温)、78(室温纯环氧树脂)

由表 3-46 可见，即使在 200℃的高温下，其粘接强度的损失不超过 10%。PEI 含量为 25 份的 TGDDM 胶黏剂，不均匀扯离强度平均为 190N/cm，不含 PEI 的试样仅为 78N/cm，性能提高 1 倍以上。

(4) 效果　在研究了 PEI 分子量、PEI 用量、PEI 端基、固化温度等因素对环氧改性体系性能影响的基础上，利用聚合诱导相分离技术，研制出以少量的热塑性塑料为连续相（双连续或相反转结构）的耐高温、高强度环氧树脂胶黏剂，其剪切强度提高 1 倍左右，200℃高温剪切强度仅下降 10%，不均匀扯离强度提高 1.5 倍，玻璃化温度 256℃。该胶黏剂有望应用于航空航天及微电子等高科技领域。

3.3.4 新型含氟固化剂高温固化环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A组分

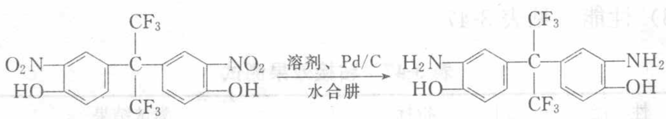
环氧树脂	100	端羧基液体丁腈橡胶(CTBN)	
N,*N*,*N*,*N*-四缩水甘油基-4,4-氨基二苯甲烷(TGDDM)/	20	稀释剂	10
		其他助剂	适量

B组分

2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(BAHPFP)	100	促进剂	2.0
		丙酮	适量

(2) 制备方法

① 含氟环氧固化剂的合成　按一定配比，将 BAHPFP、钯/碳、有机溶剂加入到三口烧瓶中，升温至 60～70℃，滴加水合肼，滴加结束后，回流反应 6h。趁热滤除残渣（回收再利用），浓缩母液，边搅拌边倒入沉淀剂中，析出大量白色颗粒，静置，抽滤，用热水洗涤，烘干，即得到 2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷（BAHPFP）晶体。化学反应方程如下。



② TGDDM/BAHPFP 共混物　将 BAHPFP 和 TGDDM 于室温下（25℃）按一定比例共混，得到 TGDDM/BAHPFP 共混物。

③ TGDDM/CTBN 反应物　按一定比例，将 TGDDM、催化剂和端羧基液体丁腈橡胶（CTBN）于 80℃下混合，并于 90～100℃搅拌反应 30min，冷却，即得到 TGDDM/CTBN 反应物。

④ 胶黏剂配制　按一定配比，将 TGDDM/CTBN 反应物、活性稀释剂和丙酮混合，搅拌均匀，得到 A 组分；按一定比例，将 BAHPFP、促进剂、丙酮混合，搅拌均匀，得到 B 组分。使用时，将 A、B 两组分按质量比 1∶1 混合均匀即可。

⑤ TGDDM/CTBN/BAHPFP 固化物制备　按规定配比，将 TGDDM/CTBN 反应物、活性稀释剂混合，搅拌均匀后，加入 BAHPFP 和促进剂，快速搅拌均匀，倒入 50mm×50mm×10mm 的铝箔槽中进行固化，得到 50mm×50mm×2mm 的固化物试样，固化条件为：由室温升至 100℃，再保温 100℃/1.5h+150℃/0.5h。

(3) 性能

① 粘接强度　用电子拉力机对粘接试片进行拉伸剪切强度测试，取6个试样的算术平均值为26.2MPa（25℃）。可见，该胶黏剂的粘接强度较高。

② 吸水性　将尺寸为50mm×50mm×2mm的固化物试样，在25℃的纯水中浸泡168h后，测得其吸水性为2.3%。说明该胶黏剂具有良好的疏水性。

3.3.5 耐高温单组分环氧胶黏剂

3.3.5.1 配方一

(1) 原材料与配方

主要原料：2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷（BAHPFP）、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷（BAPOPP）、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐（BPADA）、*N*,*N*,*N*,*N*-四缩水甘油基-4,4′-二氨基二苯甲烷（TGDDM）；马来酸酐（MA）、对甲苯磺酸（PTSA）、丙酮、*N*,*N*-二甲基乙酰胺（DMAc）、甲苯（Tol）、氢化双酚A环氧树脂（HBPAE）等；催化剂、潜伏型固化剂。

(2) 配方（单位：质量份）

氢化双酚A环氧树脂	100	丙酮	适量
含酚羟基聚醚酰亚胺(HPEI)	10	甲苯	适量
潜伏型固化剂	10～20	其他助剂	适量

(3) 制备方法

① HPEI的制备　将一定配比的BAHPFP、BAPOPP、DMAc加入反应瓶中，氮气气氛，室温下搅拌，完全溶解后，冰水浴冷却，使反应物体系的温度低于10℃。分批加入BPADA，于5～10℃搅拌反应3h后，加入封端剂MA，于5～10℃继续搅拌反应2h，加入甲苯（Tol）和对甲苯磺酸（PTSA），加热升温，回流分水反应10h，冷却反应体系至室温后，高速搅拌下加入沉淀剂，析出大量白色固体粉末，过滤，洗涤，真空干燥，得到含酚羟基聚醚酰亚胺（HPEI）白色粉末。

② TGDDM/HBPAE/HPEI共聚物的制备　将一定配比的TGDDM、HBPAE加入反应瓶中，加热至60℃，加入适量的HPEI和

催化剂，边搅拌边升温至100℃，保温反应15min后，冷却至室温，得到TGDDM/HBPAE/HPEI共聚物。

③ 耐高温单组分环氧胶黏剂的配制　按一定配比，将TGDDM/HBPAE/HPEI共聚物、潜伏型固化剂、丙酮、甲苯放入三口烧瓶中，搅拌均匀后，得到固含量为35%的耐高温单组分环氧胶黏剂。

(4) 性能与效果

① 以BAHPFP、BAPOPP、BPADA和MA为原料，合成了HPEI白色粉末。

② HPEI对TGDDM和HBPAE体系具有优异的增韧效果。

③ 通过HPEI对TGDDM和HBPAE的共聚增韧改性，加入潜伏型固化剂和溶剂制得了性能优异的耐高温单组分环氧胶黏剂，其25℃的拉伸剪切强度可达24.9MPa；120℃的拉伸剪切强度则为24.2MPa，并具有较低的吸水性（2.1%）。

④ 随着HPEI用量的增加，25℃和120℃的拉伸剪切强度先增加至某一最大值后下降，当HPEI用量为10.0%时，拉伸剪切强度值最大，分别为23.5MPa和23.2MPa。

⑤ 在150℃下固化时，随着固化时间的延长，25℃和120℃的拉伸剪切强度均增加，并在4.0h后均达到了最大值，分别为24.8MPa和24.1MPa。

⑥ 25℃和120℃的拉伸剪切强度，随着固化温度的提高而增加，但在150℃以上固化时，其25℃和120℃的拉伸剪切强度趋向平衡，并达到最大值，分别为24.8MPa和24.1MPa。

3.3.5.2　配方二

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

原材料	A胶	B胶
环氧树脂	100	100
双氰胺固化剂	10～20	10～20
A型促进剂（咪唑）	1.0～2.0	—
B型促进剂	—	1.0～2.0
填料	10～30	10～30
其他助剂	适量	适量

(2) 制备方法　按配方称重，投入反应釜反应混合一段时间，待反应充分，混合均匀，放出气泡后即可卸料包装备用。

(3) 性能　见表 3-48 和表 3-49。

表 3-48　对各种金属的粘接强度

胶种	被粘材料	拉伸强度/MPa	剪切强度/MPa	冲击强度/(kJ/m²)
A	钢	53.9	21	43.6
	铝合金	47.0	15.7	—
	铜	52.9	14.7	—
B	钢	52.9	21.6	42.0
	铝合金	44.1	16.3	—
	铜	51.9	13.7	—

表 3-49　耐热性及耐介质性的粘接强度

测试项目			粘接强度(铝合金)/MPa					
			A 胶			B 胶		
			试验前	试验后	保留率/%	试验前	试验后	保留率/%
耐热性(150℃)		剪切	15.7	13.1	83.4	16.3	14.1	86.3
耐介质性	机油	拉伸	47.0	42.6	90.6	44.1	40.2	91.2
	水	拉伸	47.0	59.2	83.4	44.1	29.4	66.7

(4) 效果　所合成的咪唑类金属化合物和芳香酰胺作为双氰双胺潜性固化剂的促进剂而配制的单组分环氧 A 和 B 胶，进行了固化行为的研究和剖析。确证它们为高温（250～200℃）快速（2～5min）固化单组分环氧胶黏剂。具有贮存期长的特点，它是高强度金属结构胶的新品种，已用于机电产品零部件和电子元件的粘接，适用于流水线生产。

3.3.6　二氮杂萘酮改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

E-44 环氧树脂	4	低分子聚酰胺(H-4)	9
二氮杂萘酮改性环氧树脂(ER)	4		

注意事项：选择低分子聚酰胺为固化剂，将 E-44 环氧树脂与所合成的二氮杂萘酮改性环氧树脂配合使用。为得到这三者在常温和

80℃下最优的配方，设计了一个三因素四水平的正交试验。试验结果显示 m(E-44)：m(ER)：m(H-4)=8：1：9 时常温下拉伸剪切强度最大，m(E-44)：m(ER)：m(H-4)=4：4：9 时80℃下拉伸剪切强度最大。

由两个最优配方可看出，常温下拉伸剪切性能主要由环氧树脂E-44决定，E-44的含量越高，则常温的粘接性能就越好。而升高温度后测得的粘接强度值则由二氮杂萘酮改性环氧树脂决定，ER含量增大后，80℃下的粘接性能提高，这说明ER的添加有利于提高胶黏剂的耐热性。同时发现，环氧树脂胶黏剂中固化剂成分H-4的量都为9，说明固化剂的量只要能使两种环氧树脂充分固化即可，与所得样条常温或高温下的粘接强度无关。

(2) 制备方法　为了得到较好的胶黏剂耐热性能，选择配方 m(E-44)：m(ER)：m(H-4)=4：4：9，将三者混匀，真空去泡，待用。

固化条件：180℃下固化3h。

(3) 性能　由表3-50可看出所配制的含二氮杂萘酮结构新型环氧胶黏剂与市售环氧胶204和环氧胶206的高温性能优越之处。

表3-50　新型环氧胶与市售胶拉伸剪切强度的比较

单位：MPa

测试温度/℃	新型环氧胶黏剂	环氧胶204	环氧胶206
常温	17.65	25.8	23.8
60	17.43	19.2	21.4
100	14.58	8.5	3.3

将此配方胶黏剂制的粘接样条浸泡于下列溶剂中，1周后取出测其常温下的粘接强度，见表3-51。

表3-51　胶黏剂的耐溶剂性能

溶剂	对照	煤油	自来水	氯仿	0.2mol/L的氢氧化钠溶液
拉伸剪切强度/MPa	17.65	15.24	13.12	13.28	14.52
溶剂	N,N-二甲基乙酰胺	环丁砜	乙醇	0.2mol/L的盐酸溶液	—
拉伸剪切强度/MPa	2.33	17.40	17.66	17.55	—

由表3-51可知，除 N,N-二甲基乙酰胺对胶层的破坏作用较大以外，其他溶剂浸泡后胶黏剂的粘接性能基本保持良好。

① 用低分子量二氮杂萘酮改性环氧树脂与E-44环氧树脂配合使用，以低分子聚酰胺为固化剂，当配方为 m(E-44)：m(ER)：m(H-4)＝4：4：9时，在180℃下固化3h后，测其常温下的拉伸剪切强度为17.65MPa，80℃下为19.71MPa，100℃下为14.58MPa。

② 随着固化时间、固化温度的增加，胶黏剂粘接性能尤其是80℃下的粘接性能有很大的提高。

③ 该胶黏剂对除了 N,N-二甲基乙酰胺以外的大部分溶剂都有较好的耐受能力。

(4) 应用　该胶黏剂可应用于金属材料和非金属材料的粘接。

3.3.7 高温固化环氧胶黏剂系列配方

(1) 耐热型高温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	39	双氰胺	10
酚醛树脂(2127)	100	8-羟基喹啉酮	1.5
铝粉(300目)	149	其他助剂	适量

固化条件：170℃/1h。

(2) 耐高温用高温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

酚醛树脂(2127)	150	没食子酸丙酯	1.5
环氧树脂(E-51)	20	醋酸乙酯	20
1-羟基萘	3.0		

固化条件：170℃/1h。

(3) 可在300℃长期使用的高温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

酚醛环氧树脂	100	铝粉(300目)	20
双酚A-有机硅树脂	33	其他助剂	适量
五氧化二砷	32		

固化条件：150℃/1h。

(4) 高强度耐老化高温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	聚酰胺(500)	80

双氰胺	2.0	其他助剂	适量
甲醇：苯溶剂(7：2)	450		

固化条件：165～170℃/2h

(5) 250℃下可使用的高温固化环氧耐烧蚀胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	石英粉(200目)	50
647#酸酐	80～100	其他助剂	适量
钛白粉(200目)	50		

固化条件：170℃/3h。

(6) 电子焊泥用高温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	滑石粉(200目)	160
邻苯二甲酸酐	40	其他助剂	适量
邻苯二甲酸二丁酯	20		

固化条件：180℃/1h。

(7) 电子元件焊泥胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	锌粉(200目)	250
邻苯二甲酸酐	10	虫胶	300
酚醛树脂	40	孔雀绿	1～10
六亚甲基四胺	15	乙醇	
碳酸钙(300目)	200	其他助剂	适量
滑石粉(200目)	200		

固化条件：150～160℃/15min。

(8) 纺织机械粘接用高温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	铝粉(200目)	10
邻苯二甲酸二丁酯	15～20	其他助剂	适量
三乙醇胺	10～15		

固化条件：160℃/1h

3.4 低温固化环氧胶黏剂

在低于40℃下固化的环氧胶黏剂称为低温固化环氧胶黏剂。此胶黏剂用于特殊场合。

3.4.1 低温固化阻燃环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方(单位:质量份)

A组分

E-44 环氧树脂	100	超细化 MH 粉	40～60
环氧树脂 662 活性稀释剂	10～20	MoO_3 粉	5～10
超细化 ATH 粉	170～200	Fe_2O_3 粉	5～10

B组分

X-89A 环氧固化剂	10～20	间甲酚固化促进剂	3～5
液态低分子量聚酰胺(651)	50～70	硅烷偶联剂 KH-550	3～5

(2) 制备方法 将环氧树脂、复合阻燃抑烟填料体系、活性稀释剂配成甲组分;固化体系与偶联剂配成乙组分。使用时按一定比例将甲、乙组分混合,充分搅拌均匀。

(3) 胶黏剂的低温固化性能 按上述比例配制成的胶黏剂在−3～4℃条件下的固化性能见表 3-52。表 3-53 是固化时间对平均拉剪强度的影响。

表 3-52 胶黏剂的相关固化性能

测试项目	初凝时间/h	表干时间/h	固化 24h 拉伸剪切强度/MPa
性能指标	<2	4	17.6

表 3-53 固化时间对平均拉剪强度的影响

固化时间/h	14	18	22	26	30	32	34
平均拉伸剪切强度/MPa	12.9	15.4	18.3	20.9	22.9	23.5	23.3

从表 3-53 可以看出,随着固化时间的延长,拉伸剪切强度呈增长趋势。固化 30h 后,强度趋于恒定,说明在−3～4℃的条件下,经过 30h,胶黏剂已经基本固化完全。胶黏剂的其他相关性能见表 3-54。

(4) 效果

① 以环氧树脂 E-44 为黏料、改性胺类 X-89A 为固化剂,配以间

表 3-54 胶黏剂的其他相关性能

性能	技术指标	性能	技术指标
耐燃性	750℃离火 1s 自熄，且无融滴现象	耐碱性	10% NaOH 中浸泡 24h 外观无明显变化
耐水性	25℃浸泡 100h，粘接强度保持率 95.8%	耐油性	航空 200# 油浸泡 24h 外观无明显变化
耐热性	100℃/100h 粘接强度保持率 95.0%	毒性	毒性极低，平均 LD_{50}>3500mg/kg
耐酸性	20%盐酸中浸泡 24h 外观无明显变化	耐辐射	10kGy 剂量辐射，无颜色变化，粘接强度达 23MPa

甲酚固化促进剂和液态低分子量聚酰胺固化增韧剂，在－3～4℃的低温下胶黏剂经过 30h 即可以固化完全。固化物粘接强度较高，耐酸、耐碱等性能优良。

② 选用以 ATH 和 MH 为主、其他阻燃抑烟填料为辅的复合阻燃抑烟填料，并经超细化处理，使胶黏剂获得了满意的阻燃抑烟性能。

3.4.2 低温固化防腐蚀环氧胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：质量份）

A 组分

E-44 环氧树脂	100	石英粉	35
F-44 环氧树脂	40	云母粉	20
环氧氯丙烷	20～25	二氧化钛	15
滑石粉	18		

B 组分

T-31 固化剂	45	DMP-30	3
低分子量聚酰胺(651)	10	KH-550	2

（2）制备方法 将环氧树脂与填料及活性稀释剂组成 A 组分，固化剂、固化促进剂及偶联剂组成 B 组分。配胶时，先将环氧树脂加热到 30～40℃，加入填料，并搅拌均匀，如有需要加入活性稀释剂，搅拌 10min。

（3）性能

① 胶层的粘接强度

不同基材上所得胶层的剪切强度见表 3-55。

表 3-55 不同基材上胶层的剪切强度

材料	固化条件	测试条件/℃	剪切强度/MPa
马口铁	20℃/5h	常温	17.5～19.6
	10℃/8h	10	7.7～8.4
	10℃/24h	10	12.7～13.6
	10℃/数天	10	16.5～16.7
铝板	10℃/24h	10	14.6～15.7
铅-乙丙橡胶	10℃/24h	10	16.7～17.5
ABS-乙丙橡胶	10℃/24h	10	10.8～11.6

由表 3-55 可以看出，该胶层在 10℃固化 24h 后的粘接强度已基本达到要求（＞10MPa）；ABS-乙丙橡胶的粘接强度相对较小，其原因是乙丙橡胶与 ABS 的极性很小，不易与胶液形成化学键结合。胶层的粘接强度随着胶层固化时间的延长、固化程度的提高而提高。

② 胶层的耐酸性　胶层的耐酸性能指标见表 3-56。

表 3-56 胶层的耐酸性能

材料	固化条件	浸泡前剪切强度/MPa	浸泡时间/d	浸泡后剪切强度/MPa	表观现象
马口铁	10℃/24h	12.7～13.6	10	14.5～15.3	无变化
铝板	10℃/24h	14.6～15.7	10	16.4～17.5	无变化
乙丙橡胶-ABS	10℃/24h	10.8～11.6	10	12.4～13.3	无变化
铅-乙丙橡胶	10℃/24h	16.7～17.5	10	18.3～19.1	无变化

由表 3-56 可以看出，胶层经过 40％的硫酸溶液浸泡后其粘接性能有所提高，这主要是由于浸泡前胶层固化不太完全、胶层致密且耐酸性较佳的结果。该胶层的粘接强度已完全符合铅酸蓄电池的要求。

③ 低温固化铅酸蓄电池用无溶剂环氧胶黏剂的质量指标　该胶料的质量指标见表 3-57。

表 3-57 耐酸铅酸蓄电池用环氧胶料的质量指标

项　　目	方法	指标
干燥时间/min		
表干	GB 1728—1979(1988)指触法	30
实干	GB 1728—1979(1988)压滤纸法	70
柔韧性/mm	GB 1731—1979	1
附着力/级	GB 9286—1988(划格法)	0

该胶料在应用过程中，可灵活掌握A∶B组分的配合比例。一般原则是：冬季，A∶B=3∶1；其他季节A∶B=3.5∶1。

(4) 效果 通过实验观察、性能测试，得到一组综合性能优良的胶料配方，该胶料在低温下的固化性能良好。10℃固化3～5h即可固化干硬，1～2天固化完全，且固化后胶层的粘接强度较佳，耐酸性能良好，是一种性能优良的铅酸蓄电池用防腐耐酸胶。

3.4.3 低温固化环氧胶黏剂系列配方

(1) 铸铁件修复用低温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	铁粉(200目)	30
聚酰胺(650)	70～80	石棉粉(200目)	适量

固化条件：10～20℃/3h。

(2) 扬声器修复用低温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	苯二甲胺	20
邻苯二甲酸二丁酯	10		

固化条件：10～20℃/21h

(3) 低温固化车辆修复用环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分

环氧树脂	100	石英粉(200目)	50
聚硫橡胶	30	气相二氧化硅	5～6

B组分

固化剂	40	促进剂	1～2
偶联剂(KH-550)	2.0		

固化条件：10～20℃/3h。

(4) 低温固化环氧修补胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分

环氧树脂	100	石英粉(200目)	4.0
PVC溶液	20	气相二氧化硅	1.5

B组分

三氟化硼-四氢呋喃	100	2-甲基咪唑	40
磷酸	100		

固化条件：10～20℃/2h。

(5) 船体修复用低温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	二乙烯三胺	10～20
聚酯树脂	20～30	石油磺酸	3.0～5.0
生石灰(160目)	50～80		

固化条件：10～20℃/20h。

(6) 水下粘接用环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	胺混合固化剂	
生石灰	50	石油磺酸	5.0
双丙酮丙烯酰胺/二乙烯三	4.0		

固化条件：10～20℃/24h。

(7) 耐磨性低温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	铁粉(200目)	200
邻苯二甲酸二丁酯	15	二硫化钼(200目)	10～15
聚酰胺(650)	100	其他助剂	适量
聚酰基丙烯	10		

固化条件：10～20℃/24h。

(8) 金属与塑料粘接用低温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	50	聚酰胺(650)	50

固化条件：10～20℃/24h

(9) 真空粘接用低温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	2-乙基-4-甲基咪唑	5～6
聚酰胺	40～60	其他助剂	适量

固化条件：10～20℃/24h

(10) 玻璃布粘接用低温固化环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	陶瓷粉(200目)	20
邻苯二甲酸二丁酯	10	乙二胺	10
氧化锌	10	其他助剂	适量

固化条件：10～20℃/24h。

第4章 环氧改性胶黏剂

4.1 简介

4.1.1 改性的必要性与发展历程

环氧树脂胶黏剂因其黏结力强、材料机械强度高、耐化学药品性强、绝缘性能好、固化收缩性小等特点，被广泛运用于航空、电子、仪表、化工、建筑、机械、造船等部门。热固性的环氧树脂本身交联密度很高，主链段运动困难，是典型的脆性材料。同样，未改性的环氧胶黏剂脆性大，缺乏柔韧性，剥离强度极差。因此，解决环氧树脂质脆、韧性差的缺点一直是环氧胶黏剂研究领域十分活跃的课题。

早期在环氧树脂中加入低分子量、高沸点的酯类以降低其脆性，最常用的是邻苯二甲酸酯类。由于这类物质不含有活性基团，与环氧树脂混合后，并不参加环氧的固化反应，只是插入树脂的高分子链与链之间，削弱树脂高分子链间的次价键力，使分子间的距离增大，从而增加分子链的移动性，降低树脂胶接层的结晶性，增加胶层的塑性和柔韧性。

这种方法属于增柔的范畴，即添加增塑剂。这样虽使环氧树脂固化后的脆性有所降低，使材料的分子结构整体柔化，但不可避免地伴随有材料刚性或耐热性的下降，现在只有少数要求不高的场合在用此类改性剂。而增韧则不同，它不使材料整体柔化，而是使环氧树脂的固化物呈多相结构，即在环氧树脂的连续相中造成一个增韧剂颗粒的分散相。这种特殊结构能使树脂的脆性显著降低，同时又能使材料的

力学性能和耐热性能不受太大的损失。

4.1.2 改性用橡胶

(1) 丁腈橡胶

环氧胶黏剂之所以有很好的增韧作用，是因为：①当橡胶能很好地溶解于未固化的树脂体系中后，能在树脂凝胶过程中析出第二相（即发生相分离），分散于基体树脂中；②橡胶的分子结构中含有能与树脂基体反应的活性基团，使得分散的橡胶相与基体连续相界面有较强的化学键合作用。一般用“海-岛结构”模型来描述橡胶增韧环氧树脂机理，环氧为连续相，橡胶粒子分散其中。由于橡胶的耐冲击性，基体中的分散相（橡胶粒子）在材料受到冲击时起到了吸收能量的应力集中物和弹性贮能体的作用，从而抑制裂纹扩展，因此分散相吸收能量是环氧树脂强韧化的主要原因。

丁腈橡胶增韧的环氧树脂胶黏剂是20世纪60年代末开始研究的，丁腈橡胶分为固体和液体两种，固体的分子量较大，液体的分子量较小。

① 固体丁腈橡胶　如果用固体丁腈来增韧环氧，比较好的方法是与环氧及固化剂共混后制成胶膜。用大分子丁腈-40与环氧制成胶膜，发现丁腈的含量决定胶的剥离性能，随丁腈用量的增加剥离强度也逐渐增加，而胶的剪切强度则在丁腈含量35%时最高。

用固体端羧基丁腈橡胶来增韧酚醛环氧树脂并制成胶膜，通过性能测试和扫描电镜分析，发现橡胶与树脂分相明显。加入适量的此种橡胶可改善树脂性能，增加韧性，降低玻璃化温度和固化温度。如固体橡胶加入过多，虽然树脂的韧性好，但其力学性能和高温性能会损失很大。

② 液体丁腈橡胶　液体丁腈橡胶增韧环氧是研究环氧增韧的热点，液体丁腈分子量在10000以内，它较易与环氧树脂混合，其加工性能良好，可配制成无溶剂或流动性好的低黏度胶黏剂。

a. 一般液体丁腈　其分子中没有活性基团，它不与环氧树脂反应，在环氧的固化过程中从树脂中沉淀出来，环氧树脂形成连续相，橡胶是分散相。这种丁腈因为不与树脂反应，故加入量不宜过多，否

则它会沉淀过多使胶接界面黏附作用减弱，从而导致增韧效果降低。

b. 无规羧基丁腈橡胶（CRBN） 它是丁二烯、丙烯腈与少量丙烯酸的三元共聚物，少量的丙烯酸无规地分布在分子链中，在环氧树脂固化时，丙烯酸的羧基会与环氧树脂的环氧基发生反应，使环氧树脂固化物交联网络中含丁腈橡胶软段，形成交联嵌段共聚物，这种软段使固化环氧网络中形成多相体系，从而增加了环氧树脂的韧性。

c. 端羧基液体丁腈橡胶（CTBN） 分子链的两端是活性官能团羧基，这种丁腈与环氧树脂发生反应，使它对环氧树脂增韧效果良好，增韧强度是无规羧基丁腈橡胶的近两倍，且随温度上升，强度下降缓慢，所以国内的学者围绕它做了大量的研究工作。在国外，用多端基官能团的CTBN来增韧环氧-胺体系，发现CTBN不仅可起到增韧的作用，同时也能加速体系的固化。分相后，环氧相和CTBN本身的T_g都有所下降；对于CTBN改性环氧树脂后的吸水性，发现改性后的体系由于CTBN的极性吸水性增强，吸水后使体系结构更加紧密。

d. 端羟基液体丁腈橡胶（HTBN） 虽然CTBN增韧效果良好，但其价格昂贵，为降低成本，研究了与CTBN结构相似但价格较便宜的增韧剂，端羟基丁腈橡胶（HTBN）便是其中一种。如果将HTBN直接混入环氧树脂中往往达不到理想的增韧效果，主要起增塑作用。为了能使HTBN和环氧树脂成键连接，起到更好的增韧作用。有人研究了丁腈羟-环氧树脂嵌段共聚物的合成。采用预聚法，先用HTBN与3,4-TDI反应形成端—NCO基液体丁腈橡胶（ITBN），然后再与含有少量羟基的环氧树脂反应形成ITBN-环氧树脂嵌段共聚物（ETBN）。采用此方法增韧的环氧树脂，贮存稳定性好，在加热及室温条件下固化，均能获得较高的剪切强度和剥离强度。另一种方法是用异氰酸酯将HTBN接枝到环氧树脂上，也能取得很好的增韧效果。

e. 端氨基液体丁腈橡胶（ATBN） ATBN也与CTBN有相似的链结构，而端基为氨基，有学者进行了ATBN增韧环氧树脂的研究，发现ATBN能起到很好的增韧效果。

研究发现，用它增韧环氧树脂，可降低环氧树脂的凝胶化温度和固化温度等反应性能。如果在用CTBN增韧环氧的体系中加入少量

ATBN，ATBN 会起到减缓体系反应的作用。

（2）聚硫橡胶

两端具有硫醇基（—SH）的聚硫橡胶是一种低分子量聚合物，它具有低温柔顺性、耐溶剂性、应力松弛等优异性能。当聚硫橡胶与环氧树脂混合后，末端的硫醇基与环氧树脂发生化学反应，从而进入固化后的环氧树脂结构中，赋予了交联后的环氧树脂很好的柔韧性、高的剪切强度和剥离强度。为克服聚硫橡胶的硫醇基与环氧树脂在无催化剂作用下反应速率慢的缺点，可用丙烯酸酯和环氧基对聚硫橡胶封端改性后再与环氧混合。

（3）聚氨酯

聚氨酯具有柔韧的分子链，它的耐振动性和疲劳性都很好，具有高弹性，尤其是在低温下性能优异。又因为分子中有氨基甲酸酯基（—NH—COO—），所以具有高度的极性与活泼性，对多种材料粘接性很高。使用聚氨酯增韧环氧树脂，可以大大提高环氧树脂剥离强度和剪切强度。从微观上研究发现，适当的相分离是产生高性能的原因，当聚氨酯分子量过小或用量过少时体系的相容性很好，没有弹性体颗粒析出，不利于裂纹中止。改性剂主要起增柔的作用。而当聚氨酯分子量过大时，相分离严重，析出的弹性体颗粒过多，相邻粒子靠得太近，外力作用下引发的裂纹容易超过临界点，增韧效果反而降低。只有聚氨酯分子量和用量适中，产生适当的相分离，才能有效地阻止裂纹的发展，从而提高材料的力学性能。

（4）聚硅氧烷

聚硅氧烷的主链是一条由硅原子和氧原子交替组成的稳定骨架，侧链通过硅原子与有机基如甲基、苯基、乙烯基等相连，由于其分子的这种特殊的结构和组成，使它既有无机物的特性又有有机物的功能，具有优良的热氧化稳定性、低的玻璃化温度、疏水性、低应力等特性。因此，用它改性环氧树脂既能降低环氧树脂的内应力，又能增加环氧树脂的韧性、耐高温性。但聚硅氧烷溶解度参数在7.4～7.8之间，而环氧树脂的溶解度参数为10.9，两者极性相差很大，难以混容。若通过简单共混，两相界面张力大，改性效果较差。

对于聚硅氧烷增韧环氧树脂的机理，众说纷纭。聚硅氧烷与环氧

树脂形成“海-岛结构”，环氧树脂基体形成“海洋”，而聚硅氧烷相形成“岛屿”，分散在环氧树脂中。“海-岛”的大小，主要取决于聚硅氧烷化合物的分子量。聚硅氧烷的分子量不同，固化树脂中聚硅氧烷相的分散状态就不同，使固化树脂的性能会有很大差异。

研究认为，聚硅氧烷与环氧树脂体系微相分离的形成过程不同于一般反应型液体橡胶。一般反应型液体橡胶固化前溶解于环氧树脂中呈均相，相分离是在固化过程中由于环氧树脂的交联导致溶解性下降而发生的。而聚硅氧烷改性环氧树脂体系的微相结构在固化反应之前即已形成。在反应初期的聚硅氧烷-环氧树脂嵌段共聚物中，聚硅氧烷受搅拌剪切力的作用在环氧中分散占优势。随着反应进行，聚硅氧烷分散颗粒趋于减小，此时颗粒间相互凝结的概率逐渐增大。最后分散相聚结达到平衡，形成稳定的颗粒尺寸分布区间。

(5) 丙烯酸酯

由于聚丙烯酸酯的溶解度参数与未固化环氧树脂的溶解度参数相差不大，两者有很好的互溶性。又因为聚丙烯酸酯主链不含双键，所以它具有良好的抗热氧化作用。丙烯酸酯液体橡胶增韧环氧的决定因素有：橡胶相是否形成，橡胶相的组成及弹性，橡胶相颗粒的大小分布，橡胶相和环氧树脂基体的化学键合以及环氧树脂基体分子结构及其分子中的环氧官能团浓度等。其中主要因素是固化树脂体系的相态结构、橡胶相和环氧基体的化学键合及环氧树脂体系本身的延展性。丙烯酸酯液体橡胶增韧环氧体系的相结构主要是橡胶相以规则的球状颗粒均匀分散于环氧基体中，分散相由大小不等的两种球形粒子组成。粒子尺寸的两极分布对增韧是有益的。小的颗粒主要对剪切变形起作用，大的颗粒能阻止裂纹的增长。这样，它对环氧树脂增韧改性效果很明显。

有人采用 IPN 方法研究了聚丙烯酸酯对环氧树脂胶黏剂的增韧改性。线型聚丙烯酸丁酯交联成网状结构，并与环氧树脂网络互相贯穿，增大了丙烯酸丁酯与环氧树脂的相容性，有效地改善了环氧树脂的力学性能。

用具有核-壳结构的聚丙烯酸酯颗粒和聚丙烯酸酯复合弹性体微粒来增韧环氧树脂胶黏剂也可取得很好的效果。

聚氨酯丙烯酸酯树脂兼有聚氨酯的柔韧性（尤其是低温韧性）、

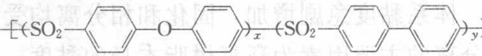
耐磨性、抗老化性及高撕裂强度和丙烯酸酯良好的耐候性与优异的光学性能等多方面综合优点，加入少量聚氨酯甲基丙烯酸酯胶可改善环氧树脂胶的低温韧性。

4.1.3 改性用树脂

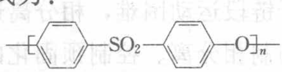
采用高模量、韧性、化学和热稳定性好的热塑性工程塑料改性环氧树脂，与传统的橡胶增韧技术相比，具有以下两个优点：一是对因交联密度太大而不能由塑性屈服吸收大量能量的热固性树脂仍能起到增韧作用；二是可避免加入橡胶粒子必然造成模量和 T_g 下降的不利结果。用于增韧环氧树脂的热塑性树脂包括聚砜、聚碳酸酯、聚乙烯醇缩醛和尼龙等。

(1) 聚砜　聚砜是一种新型的含有芳香环和砜基的热塑性耐高温高分子，大致有以下几种。

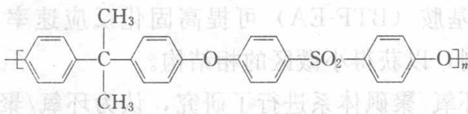
① 聚芳砜（PES），结构为：



② 聚醚砜，结构式为：



③ 双酚 A 聚砜（PSF），结构为：



其中最常用的为双酚 A 聚砜（PSF），把它的结构与环氧树脂相比较可以看出，PSF 既有极性的砜基和醚键，又有双酚 A 结构，较多苯环，与双酚 A 环氧树脂的结构类似，这使得两者溶解度参数相近，因此如果用 PSF 作为增韧剂改性双酚 A 环氧树脂，两者会有较好的相容性。同时，PSF 的结构中，在共轭体系中二苯基砜的基团处于牢固的空间位置，硫原子上氧原子对称无极性，而硫原子又处于最高价态，有很强的抗氧化能力；二苯基砜这种高度共轭的体系使聚砜具有较高的耐热性，可耐热 180℃；异亚丙基的存在可减少分子间的相互作用力，提高聚合物的韧性和熔融特性；醚基可增大链的柔曲

性，使链端容易绕其两端发生内旋转，可增大聚合物的熔融特性和在溶剂中的溶解性；而侧链上连有非极性的甲基，可减少吸湿性。

以双氰胺为固化剂，用双酚A聚砜（PSF）来增韧环氧（E51）胶黏剂，通过扫描电镜观察发现，环氧/聚砜（质量比100/50）在固化后的聚合物体系内呈现半互穿网络，环氧树脂分子为网状结构，而双酚A聚砜（PSF）为线型聚合物，体系呈两相且两者均为连续相，两相之间混合充分，分子间互穿和缠结，均匀规则。

为了研究环氧树脂分子量对环氧/聚砜体系固化过程相分离的影响，用4,4′-二氨基二苯砜（DDS）作固化剂，对聚砜与不同环氧值的环氧树脂（E56，E51，E42，E39，E31）固化物进行扫描电镜观察。研究表明，低分子量（高环氧值）体系的相分离速率明显快于高分子量（低环氧值）体系，粒子尺寸也要大于高分子量（低环氧值）体系。对于低分子量体系相分离起主要影响作用的是它的玻璃凝胶化，当环氧相的玻璃化温度（T_g）与固化反应温度接近时，尤其是达到凝胶点时，体系黏度急剧增加，固化和相分离均受到抑制；影响高分子量的相分离的主要因素为环氧树脂本身的黏度，黏度越大，分子间作用力越大，分子链段运动困难，相分离速率大大降低。

研究表明，通过抑制相分离、控制预固化的反应程度和控制环氧树脂的分子量等方法，固化后可获得不同的共混物相结构。加入促进剂三氟化硼-乙基胺（BTF-EA）可提高固化反应速率，使相分离结构在早期被抑制，以获得小微区的相结构。

有人也对环氧/聚砜体系进行了研究，认为环氧/聚砜体系结构与“海-岛结构”模型和互穿网络结构（IPN）都不同，是以韧性的聚合物（用量小）为连续相，包括固化后热固性树脂球粒分散相形成的“网络-球粒”结构。出现这种情况的原因是热塑性工程塑料由于玻璃化温度高，在固化温度下尚未流动，而固化初期阶段的环氧树脂却极易流动，并逐渐分离出来，在表面张力作用下，形成了以热塑性工程塑料为连续相，环氧树脂为分散体的蜂窝状结构形态。这种“网络-微粒”结构有助于提高综合性能，由于韧性的聚合物构成网络，使该体系具有聚砜的韧性，而热固性树脂分散相（相对用量较大）又保证了该体系的模量不致降低。

并非聚砜增韧环氧胶黏剂时都形成两相结构，以4,4′-二氨基二苯甲烷（DDM）作固化剂，探讨了聚砜（PSF）与环氧树脂的相容性及其性能，发现聚砜的加入对环氧的交联密度起了稀释作用，降低了体系的玻璃化温度，得到的ER/PSF/DDM体系为均相体系且断裂强度和断裂能量较单纯ER/DDM体系上升20%，这表明聚砜增韧效果良好并和环氧树脂有很好的相容性。

(2) 聚碳酸酯　聚碳酸酯（PC）是一种与环氧树脂的分子结构很相近的、综合性能优良的工程塑料，具有优良的力学性能和热稳定性，能与环氧树脂很好地共容。由于它的分子结构中含有碳酸酯羰基，可以和胺、醇等形成氢键，并且也可以和一些含醇、酯等基团的物质发生酯交换反应，经研究发现，PC/ER共混体系具有较特别的固化过程，作为氢接受体的PC，在通常的固化温度范围内，对环氧树脂的固化起促进作用。从结构上看，PC的加入并没有明显地改变环氧树脂的形态特征，在共混体系中两组分间氢键的作用下，所形成的半互穿网络结构均匀，两组分高度互穿，体系透明。在性能上，与纯环氧树脂相比，PC/ER体系表现出更高的T_g、模量及热稳定性。为了更好地改进聚碳酸酯与环氧树脂的相容性，利用聚碳酸酯和脂肪胺的反应使其分子链上带有氨基，并与环氧树脂共混，从而利用化学键达到环氧树脂和改性聚碳酸酯良好的相容性，使改性的聚碳酸酯大分子增韧剂进入环氧树脂的网络，达到对环氧树脂的增韧目的。

(3) 聚乙烯醇缩醛　聚乙烯醇缩醛是热塑性线型高分子，它和环氧树脂的混容性好。由于其分子中存在羟基，可与环氧树脂中的羟基和环氧基进行醚化反应，从而起到增韧的效果。以聚乙烯醇缩醛为“骨架材料”，用E-51环氧树脂为黏料制成了一种新型结构胶黏剂，这种胶黏剂不但保持了过去的聚乙烯醇缩醛-酚醛胶黏剂所具有的耐久性优异的特点，还具有固化中无挥发物、韧性高等优点。

(4) 尼龙　用于改性的尼龙与低分子聚酰胺不同。尼龙（聚酰胺）是一种韧性很好的材料，分子中有大量的酰氨基和端羧基等，可以和环氧基发生反应，生成新型交联结构的高分子材料，可大大提高环氧胶黏剂的胶接强度和韧性。一般尼龙的极性较大，熔点高，与环氧树脂的相容性差，而且也不溶解在常用的溶剂中，这样给使用带来

许多困难。可用化学方法先对尼龙进行改性，使之成为醇溶性尼龙，这种尼龙的醇溶液可以和环氧树脂混容，再除去溶剂制得胶膜；另外一种方法是粉末喷涂。用石油发酵尼龙作为基本材料，进行了环氧胶黏剂的改性研究，该尼龙是由 8～24 个碳原子碳链组成的混合二元酸和混合二元胺共聚而成，酰胺键含量低，所以吸水率低于其他尼龙品种，同时具有耐磨系数小、柔韧性好等优点。用这种尼龙与环氧树脂混合制得的胶黏剂的剪切强度达到 45MPa 以上。

用尼龙来增韧环氧树脂制成的胶黏剂两组分在结构上刚柔结合，取长补短；在性能上是强韧兼备。

(5) 聚醚亚胺（PEI） 用耐热性高的热塑性树脂 PEI 改性环氧树脂，同样可提高固化物的韧性。例如用汽巴嘉基公司 MY720 环氧树脂与通用电器公司的 Ultem1000PEI 掺混，以二氨基二苯砜为固化剂。其方法为：PEI 预先在 120℃ 真空下干燥 24h，再把它溶解在二氯甲烷中，在室温下与环氧树脂掺混，再把掺混物在油浴上加热到 100℃，赶去二氯甲烷，当掺混物由清澈均一的黏性液体变成玻璃状时，再加热到 135℃，在搅拌下慢慢加入固化剂固化。如果将 20%左右的 PEI 加入环氧树脂中，其固体物的破坏韧性增加 3 倍，这说明分散在环氧树脂中的 PEI 呈延性破坏，而 T_g 未有下降。最近研究用三官能对氨基苯酚型环氧树脂和二官能双酚型环氧树脂与 PEI（Ultem1000）掺混改性，其方法：先把 PEI 溶解于 5 倍量的二氯甲烷中，把所定量的环氧树脂和固化剂（100/6）混入上述溶液中，在 95℃减压蒸发二氯甲烷 8h，在恒温器中于 150℃固化 4h，200℃固化 2h。所得固化物的 G_{IC} 和 K_{IC} 比未改性的固化物分别增加了 8 倍和 4 倍左右。如果以该掺混物为母体，制备纤维复合材料，其开口形层间剥离韧性值增加了 2.5 倍左右（从 358J/m^2 提高到 869J/m^2），面内剪切剥离韧性值增加了 1.5 倍左右（从 1632J/m^2 提高到 2250J/m^2）。此外也有人研究以亚胺环为骨架的环氧树脂和 PEI 掺混，以改善高温粘接性。

(6) 液晶高分子

环氧树脂与液晶高分子的合金化也被研究，常用的液晶高分子为对羟基苯甲酸酯共聚对苯二甲酸乙二醇酯，如果在环氧树脂中分散了

百分之几的热致性液晶高分子，则可大大改善 T_g 附近的伸长率。其方法是：把液晶高分子溶解在由邻二氯苯/对氯苯酚（1∶1）组成的混合溶剂中，制成10%（质量分数）溶液，把该溶液加到紫外线固化型环氧树脂中，均匀混合，在130℃、133Pa下抽真空，通过旋转式蒸发器除去混合溶剂，用刮涂法涂于镀锌钢板上，除去微量残余溶剂，然后紫外线固化，制得固化物MC-V，再在 N_2 气氛中于290℃加热板上处理5min即得固化物MC-H。其剪切强度变化不大，而伸长率在 T_g 附近有明显差别，其值MC-H＞MC-V，特别是MC-H的值几乎是环氧树脂的2倍。

4.1.4 刚性无机填料增韧环氧胶黏剂

Lange提出的裂纹钉铆机理主要用于解释刚性无机填料（颗粒）对环氧树脂的增韧。在环氧树脂基体中加入刚性粒子后，由于刚性粒子发生塑性形变时，能有效抑制基体树脂裂纹的扩展，并吸收部分能量，从而起到增韧作用。

有人研究了不同无机填料对环氧树脂胶黏剂强度的影响，结果表明，以碳化硅、刚玉为填料的胶黏剂强度较高；采用较细粒度的填料有利于提高胶黏剂的压缩强度；当碳化硅填料的质量份在80～160（相对于环氧树脂100份）时，压缩强度达到较高值，粘接强度也保持在较好水平。

有人研究了填料对环氧树脂胶黏剂力学性能的影响。结果表明，在环氧树脂胶黏剂中加入定量的填料可大大提高胶黏涂层的强度，并且刚性粒子能够提高环氧树脂的断裂韧性，滑石粉和经脱模剂处理的二氧化硅粒子具有与弹性粒子相类似的增韧机理。

在环氧胶黏剂中加入纳米填料，其性能得到很大改善，其力学性能、粘接性能、柔韧性能以及热性能均得到提高。活性纳米 $CaCO_3$ 既可提高胶层的玻璃化温度，又可改善胶层的韧性；纳米 TiO_2 因其表面严重的配位不足、庞大的比表面积，使它表现出极强的活性，很容易与环氧起键合作用，提高纳米粒子与基体的界面粘接力。

另外，还可用热固性树脂来改性环氧胶黏剂，而热固性树脂改性环氧通常采用化学改性法，经共聚合成制成酚醛环氧树脂一类的黏

料。此种方法已应用多年，在此不加赘述。

4.2 丁腈橡胶与弹性体增韧改性环氧胶黏剂

4.2.1 端羟基丁腈橡胶改性环氧胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	固化剂	10～20
端羟基液体丁腈橡胶(HTBN)	16	其他助剂	适量

（2）制备方法

① ITBN 及 ETBN 的合成　将一定量的 HTBN 加入反应器中，加热至 100℃，在 667Pa 下抽真空约 30min，除去其中微量水分。然后将其温度降至约 50℃，加入与羟基等物质的量的 2,4-TDI，反应约 20min 后将温度在约 40min 内升至 85℃，恒温反应 1.5h 即可得到所需的 ITBN（端—NCO 基液体丁腈橡胶）。

按与 ITBN 合成相似的工艺方法，将所需量环氧 E-51 加入 ITBN 中，反应后即可得到 ETBN（丁腈/环氧共聚物）。

② 配胶　将 ETBN 与固化剂混合均匀，消泡后便可施加。

（3）性能　见表 4-1 和表 4-2。

表 4-1　CTBN 与 ITBN 的增韧效果比较

性　能		未增韧	CTBN 增韧	ITBN 增韧
剪切强度/MPa		19.4	22.9	36.5
T 剥离强度/(N/cm)	试样厚度 0.3mm	—	20.6	41.2
	试样厚度 0.8mm	—	35.4	75.5

注：固化条件为 120℃×1.5h。

表 4-2　室温固化产物的力学性能

测试温度/℃	固化条件	剪切强度/MPa	T 剥离强度/(N/cm)
25	(25±3)℃×7d	18.5	36.5
120	(25±3)℃×7d	7.8	8.5

(4) 效果　用HTBN增韧双酚A型环氧树脂的合成工艺简单易行，增韧树脂贮存稳定性好。若选用合适的固化剂，在加热或室温固化时，均能获得好的力学性能。

4.2.2 汽车折边用改性胶黏剂

(1) 原材料与配方

材料	配比/质量份	材料	配比/质量份
环氧树脂	100	改性剂A	14
端羧基丁腈橡胶	30	改性剂B	6
双氰胺固化剂	12	无机填料	50

(2) 制备方法　先将环氧树脂和端羧基液体丁腈橡胶加热预聚，并按试验条件规定分别制备改性剂A和改性剂B；然后将各种物料计量加入捏合机中混合均匀；再经三辊机研磨至细腻均质的膏状物，即为胶黏剂。

(3) 性能　汽车折边专用胶黏剂的性能见表4-3。

表4-3　汽车折边专用胶黏剂的性能

项　　目	性能	项　　目	性能
压流黏度/(s/20g)	20～60	常态剪切强度/MPa	20
流动性/mm		油面剪切强度/MPa	18
室温×100min　纵横向	≤5	T剥离强度/(N/mm)	4
180℃×30min　纵横向	≤5		

(4) 效果　该胶黏剂主要用于车门、发动机罩盖、行李箱盖等折边部位的粘接，不仅起到取代点焊、清除凹坑、保证车身平滑美观的作用，还能够增加结构强度、密封车体，并防止粘接部位因无法刷涂料而过早发生锈蚀。

4.2.3 棒状单包装环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

组分	材料	配比/g 配方1	配方2	配方3	配方4	配方5
A组分	环氧树脂E-51	25	22	28	20	26
	环氧树脂E-44	8	10	7	12	8

组分	材料	配比/g				
		配方1	配方2	配方3	配方4	配方5
	丁基缩水甘油醚	1	2	3	4	3.5
	液态丁腈橡胶	2	2.5	3.5	3	1.5
	石英粉	26	20	18	26	15
	滑石粉	28	36	40	20	30
	钛白粉	7	6	5	8	10
	气相炭黑	4	3.5	4.5	5.3	6
B组分	聚酰胺(低分子量)650	12	14	10	8	16
	改性脂肪族多胺	8	6	12	14	6
	硫醇类化合物	10	8	6	10	8
	石英粉	22.8	18	26	12	14
	绿岩粉	8	8	12	14	11
	促进剂叔胺类	3	3	2.5	2.5	3.5
	KH-550有机硅烷偶联剂	1	1.2	1.8	2.1	2.8
	石墨粉	10	10	8	6	9
	酞菁蓝	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	气相白炭黑	4	3	6	7	5
隔离剂	中等黏度硅油	80	78	82	76	81
	玻璃鳞片粉	18	20	16	21	17
	硼酸/季戊四醇混合物	2	2.5	1.8	1.8	2.2

(2) 制备方法　称取环氧树脂E-51、E-44、丁基缩水甘油醚放入微型捏合机内，送电运行，分别加入液态丁腈橡胶、石英粉、滑石粉、钛白粉、气相白炭黑，捏合30min，抽真空脱气15min，将泥状物转入压片机，制成厚度2mm的薄层材料，再切成长90mm、宽88mm的料块，重28g，即为棒状单包装环氧胶黏剂的甲组分。

称取低分子量聚酰胺650、改性脂肪族多胺、硫醇类化合物，放入微型捏合机中，送电运行，依次加入石英粉、滑石粉、绿岩粉、促进剂叔胺类、KH-550有机硅偶联剂、石墨粉、酞菁蓝、气相白炭黑，捏合30min，抽真空脱气15min。将上述物料送入螺杆挤压机，从挤头喷出ϕ14.9mm的B组分料棒。将棒料切成90mm长的圆柱体，重28g，即为棒状单包装环氧胶黏剂的乙组分。

称取中等黏度硅油，加入18g玻璃鳞片粉、硼酸和季戊四醇混合物，充分混合，即获得隔离剂。

在操作台上铺好塑料薄膜，并涂刷隔离剂，将圆柱体状乙组分放在薄膜上滚动3~5周，使其表面均匀覆上隔离剂，然后将覆上隔离剂的乙组分置于甲组分料块的合适位置，以乙组分为轴，将甲组分卷于其上，得到长90mm、直径21~22mm的棒状单包装环氧树脂胶黏剂，重57g。

(3) 性能　见表4-4。

表4-4　棒状单包装环氧树脂胶黏剂的性能

配方	压剪强度/MPa	拉伸强度/MPa	拉伸剪切强度/MPa	贮存期/月
配方1	115	56	7.8	18
配方2	116	48	7.2	20
配方3	108	42	6.6	16
配方4	122	58	8.2	24
配方5	114	52	7.6	28

(4) 应用　可用于金属与金属，金属与其他材料的粘接。

4.2.4 柔性电路基材用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

双酚A环氧树脂	40~60	固化剂DDS	5~15
F-51酚醛环氧树脂	20~30	固化促进剂2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MZ)	适量
E-20固体环氧树脂	适量	丁酮-甲苯混合溶剂（体积比1∶1）	20~40
E-44液体环氧树脂	适量		
三聚磷腈环氧树脂	20~30		
羧基丁腈橡胶	20~45		

(2) 制备方法　在温度为50℃左右的条件下，将羧基丁腈橡胶加入丁酮-甲苯混合溶剂（体积比1∶1）中搅拌溶解，然后加入F-51酚醛环氧树脂、E-20固体环氧树脂和E-44液体环氧树脂以及三聚磷腈环氧树脂，搅拌溶解后加入固化剂DDS，搅拌均匀后加入固化促进剂2-乙基-4-甲基咪唑（2E4MZ），继续搅拌均匀制得柔性基材用胶黏剂，并且使胶黏剂的固含量为20%。

(3) 性能　将配好的胶黏剂胶液涂布到聚酰亚胺薄膜上，120℃干燥10min，然后与铜箔进行复合，在120℃固化4h得到柔性电路基材，该基材不含卤素，经测试剥离强度1.5kg/cm；耐锡焊温度

325℃，30s不起泡不分层；在高温（60℃）、转速300r/min的条件下，耐弯折次数达1000万次以上；T_g温度85℃，阻燃通过UL-94。

4.2.5 丁腈橡胶改性环氧胶黏剂系列配方

(1) 通用型改性环氧胶黏剂配方1（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	2-甲基咪唑	1～2
羟基丁腈橡胶	15～25	二氧化硅(200目)	2～5
双氰胺	10	其他助剂	适量

(2) 通用型改性环氧胶黏剂配方2（单位：质量份）

环氧树脂	100	二乙烯三胺	10～15
酚醛树脂	20	云母粉(300目)	50～70
液体丁腈橡胶	5～10	其他助剂	适量
癸二酸二辛酯	5.0		

(3) 通用型改性环氧胶黏剂配方3（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	2-乙基-4-甲基咪唑	10～15
端羟基液体丁腈橡胶(HTBN)	30～40	其他助剂	适量

(4) 通用型改性环氧胶黏剂配方4（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	双氰胺	10～20
端羟基液体丁腈橡胶(HTBN)	40～50	其他助剂	适量

(5) 通用型改性环氧胶黏剂配方5（单位：质量份）

A组分	环氧树脂	100	B组分	环氧树脂(W-95)	30～50
	4,4-二氨基二苯甲烷	50～60		顺丁烯二酸酐	5.0
	偶联剂(KH-550)	1～3		液体羟基丁腈橡胶	20～25
				环氧树脂(E-52)	100
				氯化亚锡乙二醇	适量
				其他助剂	适量

(6) 通用型改性环氧胶黏剂配方6（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	苯基二丁脲	16
液体丁腈橡胶	20～30	白炭黑	2.0
双氰胺	10～15	其他助剂	适量

(7) 高温用改性环氧胶黏剂配方 1（单位：质量份）

二氨基二苯醚多官能环氧树脂	100	704 固化剂	10～15
		铁粉(300 目)	20～30
液体丁腈橡胶	10～20	其他助剂	适量

(8) 高温用改性环氧胶黏剂配方 2（单位：质量份）

环氧树脂(R-91)	200	乙二胺	3～5
丁腈橡胶	20～40	其他助剂	适量
顺丁烯二酸酐	70		

(9) 高强度、防老化改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	间苯二酚	1～2
液体丁腈橡胶	20～25	乙炔炭黑	5.0
银粉(300 目)	20～30	其他助剂	适量
间苯二胺	10～20		

(10) 金属粘接用环氧改性结构胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	邻苯二甲酸二丁酯	10～20
液体丁腈橡胶	15～30	瓷粉(300 目)	20～40
乙二胺	10	其他助剂	适量

(11) 金属、非金属粘接用改性环氧胶黏剂配方 1（单位：质量份）

A 组分	环氧树脂(E-51)	100	B 组分	二乙烯三胺	10～15
	羟基丁腈橡胶	4～8		其他助剂	适量
	磷酸三甲酚酯	10～15			
	三氧化二铝	40～60			

(12) 金属、非金属粘接用改性环氧胶黏剂配方 2（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	苯基二丁脲	10～20
液体丁腈橡胶	20～30	白炭黑	2～3
双氰胺	10～20	其他助剂	适量

(13) 非金属粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	丁腈橡胶	20
顺丁烯二酸酐	30	三氟化硼乙胺	1～2
乙二胺	1～3	其他助剂	适量

(14) 玻璃钢粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	端羟基丁腈橡胶	10～20

三氧化二铝(300目)	20～30	2-乙基-4-甲基咪唑	10
白炭黑	2～6	其他助剂	适量

(15) 玻璃钢制品粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	促进剂	1.0
丁腈橡胶	20	轻质碳酸钙	20
固化剂	80	其他助剂	适量

(16) 电气部件粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	固化剂(邻苯二甲酸酐∶顺丁烯二酸酐＝100∶1)	20
丁腈橡胶	20～30		
石英粉(300目)	200	其他助剂	适量

(17) 电气部件粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	邻苯二甲酸酐	20
丁腈橡胶	20	顺丁烯二酸酐	0.1～0.2
聚酯树脂	20	其他助剂	适量
石英粉(300目)	250		

4.3 聚硫橡胶改性环氧胶黏剂

4.3.1 聚硫橡胶改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	亚甲基四氢二甲酸酐	10～15
聚硫橡胶	20～40	其他助剂	适量

(2) 制备方法　按配方称量，投入高速搅拌机中，在一定温度下混合一段时间，待反应充分、混合均匀后，便可出料包装备用。

(3) 性能　见表4-5～表4-7。

表4-5　聚硫橡胶增韧环氧胶的抗冲击性能

聚硫橡胶用量/%	0	20	40
冲击强度/(J/cm²)	0.2	0.86	1.8

从表4-5可以看出，加入聚硫橡胶能提高环氧胶黏剂的冲击强

度，增加环氧胶的韧性。

表 4-6 聚硫橡胶增韧环氧胶黏剂的拉伸性能

聚硫用量	模量/MPa	拉伸强度/MPa	延伸率/%	断裂能量/J
未增韧胶	502	29.3	5.51	1.51
聚硫增韧胶	640	39.2	6.71	2.24

从表 4-6 可以看出，与未增韧的环氧胶相比，加入 20%聚硫橡胶增韧环氧胶的拉伸弹性模量增加了 27%，拉伸强度增加了 34%，延伸率增加了 22%，断裂能量增加了 48%。可见，聚硫橡胶增韧的环氧胶黏剂拉伸综合性能得到大幅度提高。

表 4-7 增韧环氧胶黏剂粘接 PMMA-铝的剪切强度

存放条件	常温剪切强度/MPa	存放条件	常温剪切强度/MPa
常温,48h	8.2	0℃ 48h	6.4
50℃,48h	6.9	50℃～0℃～50℃三个循环	5.6

经聚硫橡胶增韧环氧胶黏剂粘接的 PMMA-铝接头，常温下的剪切强度达 8.2MPa，经 50℃高温、0℃低温处理后，剪切强度下降了近 20%，但仍然在 6MPa 以上，经 50℃～0℃～50℃的温度交变三次循环处理，剪切强度下降 30%，仍然在 5MPa 以上。可见，经聚硫增韧的环氧胶对异型材料有较好的粘接性能。

(4) 效果

① 实验证明，聚硫橡胶增韧后，环氧胶浇注体的拉伸强度、冲击强度得到了大幅度提高。

② 动态力学性能测试表明，聚硫橡胶增韧后，环氧胶黏剂的动态模量降低，玻璃化温度变化小。

③ 聚硫增韧的环氧胶对 PMMA-铝接头有较好的粘接性能。

4.3.2 聚硫橡胶增韧和填充改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

E-51 环氧树脂	100	T-31 固化剂	20
聚硫橡胶(LP-2、LP-3)	30		
经 KH-550 偶联剂表面处理的			

滑石粉/石英(6∶4)　　50　　助剂二氧化锰　　适量

（2）制备方法　按照配方比例精确称量，首先使环氧树脂与聚硫橡胶在反应釜中进行反应，再加入经KH-550偶联剂表面处理的石英粉（20目）和滑石粉（800目），进行强烈搅拌使其均匀混合，最后再加入固化剂，待混合均匀后便可使用。若有必要还可加入适当助剂，以加速反应或调节黏度。

固化条件：室温下固化72h。

（3）注意事项　基础配方中E-51环氧树脂100份，T-31固化剂20份。随聚硫橡胶加入量的增加，剪切强度呈先增加然后降低的趋势。加入高分子量聚硫橡胶（LP-2）的剪切强度，比同样配比的低分子量聚硫橡胶（LP-3）的剪切强度高，这与纯聚硫橡胶固化后，高分子量聚硫橡胶的强度高于低分子量聚硫橡胶的强度有关。当高分子量聚硫橡胶加入30份时，剪切强度达到最大；当低分子量聚硫橡胶加入20份时，剪切强度达到最大。

4.3.3 聚硫橡胶改性环氧胶黏剂配方

（1）双组分改性环氧胶黏剂配方1（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-44)	100	B组分	四乙烯五胺-硫脲缩合物	15～25
	聚硫橡胶	20～30			
	磷酸三甲酚酯	10～15			
	三氧化二铝粉(300目)	50～60			
	其他助剂	适量			

A∶B组分配比＝100∶25

（2）双组分改性环氧胶黏剂配方2（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-4)	100	B组分	二乙烯三胺	10
	聚硫橡胶	30～40		促进剂	5.0
				硫脲	1～3
				其他助剂	适量

A∶B组分配比＝6∶1

（3）耐磨性改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-4)	100	二乙烯三胺	10～15
聚硫橡胶	20～30	促进剂	1～2

铁粉(160目)	80	其他助剂	适量
二硫化铜(300目)	10～15		

(4) 耐磨、耐久性改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	铁粉(200目)	80
聚硫橡胶	30～35	其他助剂	适量
间苯二胺	10～20		

(5) 耐高低温改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-44)	100	B组分	环氧树脂(E-51)	100
	甘油环氧树脂(B-63)	10		2-乙基-4-甲基咪唑	40
	聚硫橡胶	30～35		二乙烯三胺	20
	锌粉(200目)	80		促进剂	6

A∶B组分配比＝4∶1

(6) 电器零部件粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	石英粉(200目)	50
聚硫橡胶	20～30	其他助剂	适量
六亚甲基四胺	5.0		

(7) 邮箱修补用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-44)	100	B组分	2-乙基-4-甲基咪唑	20
	甘油环氧树脂(B-63)	10		促进剂	3.0
	聚硫橡胶	30～40		偶联剂	2.0
	锌粉(200目)	80		其他助剂	适量

A∶B组分配比＝2∶1

(8) 焊接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	双亚戊基胺四硫化物	1.0～2.0
环氧树脂(H-71)	20	丙烯基三乙氧基硅烷	5～10
聚硫橡胶	40	偶联剂(KH-560)	3～5
丁腈橡胶	5～10	其他助剂	适量
4,4-二氨基二苯基甲烷	40		

(9) 焊泥用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	邻苯二甲酸二丁酯	1～2
聚硫橡胶	20	滑石粉(200目)	10～20
邻苯二甲酸酐	4～5	其他助剂	适量

(10) 金属与非金属粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量

份）

环氧树脂(E-51)	100	己二胺	10～20
聚硫橡胶	20～30	石英砂(300目)	适量
不饱和聚酯	5～10	其他助剂	适量

(11) 金属、塑料粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	滑石粉(200目)	30～50
聚硫橡胶	20～40	偶联剂(KH-550)	2.0
二乙烯三胺	10	其他助剂	适量
苯乙烯	5～15		

(12) 热固性塑料与金属粘接用环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	胶木粉(300目)	20～40
聚硫橡胶	20	其他助剂	适量
酚醛树脂	30		

(13) 耐油性铝合金粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-44)	100	B组分	2-乙基-4-甲基咪唑	10
	甘油环氧树脂(B-63)	10		二乙烯三胺	10
	聚硫橡胶	30～40		促进剂	2.0
	锌粉(300目)	90		偶联剂	8.0
				其他助剂	适量

(14) 陶瓷粘接修补用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(711)	100	邻苯二甲酸二丁酯	5～10
聚硫橡胶	20	氧化铝(200目)	50～90
氰基二乙烯三胺	30～40	其他助剂	适量

(15) 机械产品修复用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-44)	100	B组分	硫醇-环氧加成物	100
	聚硫橡胶	20		酸洗石棉粉(25目)	30
	稀释剂	20～40		偶联剂(B201)	2.0
	其他助剂	适量		促进剂	1.5
				其他助剂	适量

A：B组分配比＝1：1

4.4 聚氨酯弹性体改性环氧胶黏剂

4.4.1 聚醚型聚氨酯预聚物改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	聚酰胺(650)	30
聚醚型聚氨酯预聚物	10～20	催化剂	1～2
二乙烯三胺	5～7.5	其他助剂	适量
丙酮	7～12		

(2) 制备方法　将环氧树脂 E-51 和聚氨酯预聚物及少量催化剂按一定比例混合均匀，于 90～100℃之间反应 3h 后冷却，即合成 PU 改性环氧胶黏剂的甲组分（图 4-1）。将固化体系（乙组分）与甲组分按比例混合均匀，固化成型。

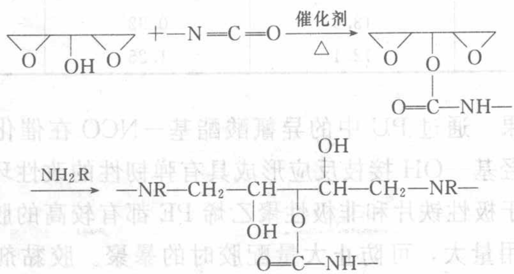


图 4-1　PU 改性环氧及其固化反应示意图

(3) 性能　见表 4-8～表 4-10。

表 4-8　脂肪族胺固化 PU 改性环氧

编号	PU 改性环氧		固化剂		28d 压缩强度/MPa
	E-51	PU	DETA	651	
No. 1	100	0	10	0	常温暴聚
No. 2	100	0	0	30	103.6
No. 3	100	10	0	30	98.5
No. 4	100	20	0	30	89.7

表 4-9 改性胺固化 PU 改性环氧

编号	PU 改性环氧		固化体系		28d 压缩强度/MPa
	E-51	PU	DETA	丙酮	
No. 5	100	0	5	5	73.5
No. 6	100	0	5	7.5	62.7
No. 7	100	10	5	7.5	60.3
No. 8	100	20	5	7.5	58.2
No. 9	100	0	7.5	11.25	78.9
No. 10	100	10	7.5	11.25	71.1

表 4-10 不同基材的拉伸剪切强度

编号	铁片/MPa	PE/MPa	铬酸处理 PE/MPa
No. 1	10.2	0.33	2.03
No. 2	9.85	0.96	1.92
No. 3	11.3	1.08	2.27
No. 4	12.7	0.85	2.15
No. 5	13.6	0.92	2.56
No. 6	12.1	1.25	2.69

(4) 效果　通过 PU 中的异氰酸酯基—NCO 在催化剂作用下与环氧树脂中羟基—OH 接枝反应形成具有弹韧性的改性环氧树脂，改性后的胶对于极性铁片和非极性聚乙烯 PE 都有较高的胶接强度，并且固化剂使用量大，可防止大量配胶时的暴聚。胶黏剂固化后强度高，韧性大。

4.4.2 甲苯二异氰酸酯改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	填料	20
端环氧基聚氨酯	25	其他助剂	适量
固化剂聚酰胺	80		

(2) 制备方法　将化学计量的 TDI 加入到装有搅拌装置、冷凝置、冷凝器、温度计和氮气干燥系统的圆底烧瓶中，升温至 60～80℃，分批加入计量的聚醚后保温 5h，然后降低温度至 40℃以下，加入计量缩水甘油，升温至 70℃，反应至无—NCO 基团为止。降

温，出料，包装待用。

(3) 性能　见表4-11～表4-13。

表4-11　不同树脂体系对铜合金粘接的剪切强度

树脂类型	未改性环氧树脂	聚硫改性环氧树脂	聚氨酯改性环氧树脂	端环氧基聚氨酯改性环氧树脂
剪切强度/MPa	11.2	15.5	22.2	33.5
胶层破坏方式	黏附	黏附	内聚	内聚

表4-12　固化剂种类对剪切强度的影响

固化剂种类	二乙烯三胺	六氢吡啶	改性脂环胺	聚酰胺
剪切强度/MPa	33.5	20.2	11.2	31.7

表4-13　表面处理方法对剪切强度的影响

表面处理方法	铜氨钝化法	底胶法	不处理	铜氨法
剪切强度/MPa	17.4	17.1	16.2	6.20
胶层破坏方式	内聚	内聚	内聚	黏附

① 端环氧基聚氨酯用于改性环氧树脂胶黏剂，较大地提高了胶黏剂的强度。

② 端环氧基聚氨酯改性环氧树脂胶黏剂在60℃下可获得最佳性能。

③ 该胶黏剂对较难粘材料黄铜的剪切强度达到30MPa以上。

4.4.3　室温固化耐热聚氨酯改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

① 胶黏剂

E-51环氧树脂	50	聚氨酯预聚体	18
AG-80环氧树脂	50	固化促进剂	2

② 固化剂

脂肪酸类高活性耐热固化剂(GJ-1)	50	改性芳香胺类耐热固化剂(GJ-2B)	100

(2) 制备方法　按配方比例精确称量，首先将E-51环氧树脂倒入反应釜中，再加入聚氨酯预聚体，在一定的温度下反应一段时间

后，便可加入AG-80环氧树脂，再加热反应，最后加入固化促进剂，便制备成胶。

固化剂组分是脂肪酸类高活性耐热固化剂GJ-1与改性芳香胺类耐热固化剂GJ-2B，按50∶100的比例混合，便制得复配的耐热固化剂。

固化条件：室温固化10天，70℃下固化2h。

(3) 注意事项

① 采用F-44、TDE-85环氧树脂制备的胶黏剂与AG-80环氧树脂所制备的胶黏剂性能对比见表4-14。

表4-14 耐热环氧树脂对胶黏剂性能的影响

项目		环氧树脂种类		
		AG-80	F-44	TDE-85
剪切强度/MPa	25℃	30.8	26.2	25.0
	150℃	14.5	13.0	14.2
剥离强度/(kN/m)	室温	7.0	4.5	3.2

从表4-14的数据可以看出，对于本固化体系来说，AG-80环氧树脂在各温度下的剪切强度和室温剥离强度均优于F-44和TDE-85。

② E-51与AG-80的配比对胶黏剂性能的影响见表4-15。

表4-15 环氧树脂配比对胶黏剂性能的影响

项目		E-51∶AG-80		
		60∶40	50∶50	40∶60
剪切强度/MPa	25℃	31.2	30.8	26.9
	150℃	10.2	14.5	15.5
剥离强度/(kN/m)	室温	7.5	7.0	6.2

由表4-15可见，增加AG-80的用量，对提高耐温性能有利，但剥离强度也下降，E-51∶AG-80＝50∶50时胶黏剂的综合性能较好。

(4) 性能　综合性能较好的胶黏剂室温剥离强度7.0kN/m，室温剪切强度30.8MPa，150℃下剪切强度达14.5MPa。

胶黏剂于55℃、95%的湿度下热老化1500h，测试剪切强度见表4-16。

表4-16 胶黏剂耐湿热老化性能的考核

项目		老化时间/h				
		0	100	500	1000	1500
剪切强度/MPa	25℃	30.8	31.0	30.1	29.0	27.6
	150℃	14.5	14.8	13.9	12.6	11.2

从表4-16可见，胶黏剂经过25℃湿热老化1500h后，室温剪切强度衰减10.4%，150℃剪切强度衰减22.7%，可见该胶黏剂耐湿热老化性能良好。

（5）应用　该胶黏剂可广泛地应用于航空和航天耐热结构材料的粘接，也可用于湿热环境条件下结构材料的粘接。

4.4.4 70℃快固聚氨酯改性环氧胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：质量份）

甲组分

E-51环氧树脂	100	液体聚氨酯增韧剂	20
TDE-85环氧树脂	20		

乙组分

300#聚酰胺	100	助剂	适量
叔胺固化剂	20		

甲组分∶乙组分＝65∶10。

（2）制备方法

① 甲组分的制备　按照配方比例称量，首先将E-51环氧树脂与液体聚氨酯增韧剂加入反应釜中，在一定温度下反应一段时间，再加入TDE-85环氧树脂，反应一段时间即可。

② 乙组分的制备　按照配方比例精确称取300#聚酰胺与叔胺固化剂，在配胶容器内混合均匀。

③ 胶黏剂的配制　以甲组分∶乙组分＝65∶10的比例，在配胶容器内将两组分混合均匀，便可施工涂覆。

(3) 性能　甲组分∶乙组分=65∶10（质量比），70℃固化45min后立即测试，胶黏剂的主要性能见表4-17。

表4-17　胶黏剂的主要性能

项　目		技术指标	实测值	项　目		技术指标	实测值
剪切强度/MPa	20℃	≥20	31.2	剥离强度/(kN/m)	20℃	≥3.0	3.2
	70℃	≥10	16.4		70℃	≥3.0	5.8
	80℃	≥10	12.6		80℃	≥2.0	4.2

(4) 应用　该胶黏剂可用于除聚氯乙烯之外的金属和非金属材料粘接，均具有良好的粘接强度。

4.4.5　黄铜粘接用聚氨酯改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	固化剂(聚酰胺)	80
端环氧基聚氨酯	25		

(2) 制备方法

① 端环氧基聚氨酯的制备　将化学计量的甲苯二异氰酸酯(TDI)加入到装有搅拌装置、冷凝器、温度计和干燥系统的圆底烧瓶中，升温至60～80℃，分批加入计量的聚醚后保温5h，然后降低温度至40℃以下，加入计量的缩水甘油，升温至70℃，反应至无—NCO基团为止。降温，出料，包装待用。

② 胶黏剂的制备　按配方比例精确称量后，在聚氨酯料中加入环氧树脂，反应一段时间后，最后加入固化剂，待混合均匀后，便可涂覆使用。

(3) 性能　聚氨酯胶黏剂具有优越的耐冲击性、耐寒性以及卓越的耐剥离性，而环氧树脂胶黏剂的特点是低柔韧性、高硬度、高耐化学品性、高粘接剪切强度；若使其两者结合，则可发挥两者的优点，互补不足，制造出既有一定柔韧性，又有相当粘接强度的较为理想的胶黏剂。对多种树脂体系进行了比较，其中以端环氧基聚氨酯改性环氧树脂胶黏剂对其的剪切强度最佳。结果见表4-18。

表4-18 不同树脂体系对铜合金粘接的剪切强度

树脂类型	未改性环氧树脂	聚硫改性环氧树脂	聚氨酯改性环氧树脂	端环氧基聚氨酯改性环氧树脂
剪切强度/MPa	11.2	15.5	22.2	33.5
胶层破坏方式	黏附	黏附	内聚	内聚

(4) 应用　该胶黏剂主要用于黄铜材料的粘接，也可用于飞机和汽车等结构件的粘接。

4.4.6 非极性聚烯烃粘接用聚氨酯改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

甲组分

E-51环氧树脂	100	催化剂	1～2
聚氨酯预聚体	10～20		

乙组分

二乙烯三胺(DETA)	100	助剂	适量
丙酮	100～150		

(2) 制备方法

① 甲组分的制备　按照配方比例，将E-51环氧树脂与聚氨酯预聚体加入混合反应器中，再加入少量的催化剂，在90～100℃下反应3h，冷却后便可出料。

② 乙组分的制备　按照丙酮：DETA＝(1～1.5)：1的比例和适量助剂，在配胶容器中混合均匀即可。值得注意的是，改性胺的配制是先将适量的丙酮与DETA混合均匀，让其充分反应放热，冷却后再与改性环氧树脂混合配胶，这样避免了因反应放出大量的热而暴聚。很明显，丙酮的量与DETA比例从1：1增加至1.5：1时，胶水固化后的强度从73.5MPa下降至62.7MPa，但后者配胶时放热很少，此时DETA中的氨基刚好全部与丙酮作用形成酮亚胺而使其在固化环氧树脂时缓慢释放出来。

③ 胶黏剂的制备　按照甲组分：乙组分＝100：(10～20)的比例，在配胶容器中使其混合均匀，即可涂覆使用。

(3) 性能　通过聚氨酯PU中的异氰酸酯基—NCO在催化剂作

用下与环氧树脂中羟基—OH 接枝反应形成具有弹韧性的改性环氧树脂，改性后的胺固化剂对于极性铁片和非极性聚乙烯 PE 都有较高的粘接强度，并且固化剂使用量大，可防止大量配胶时的暴聚。胶黏剂固化后强度高、韧性大。

此胶黏剂的制备工艺简便，施工工艺好，强度较高，压缩强度可达 98MPa，与聚乙烯粘接强度为 2.69MPa，与铁片粘接强度为 13.6MPa。对非极性聚乙烯材料具有良好的粘接性能。

(4) 应用 该胶黏剂主要用于对非极性聚乙烯材料的粘接，也可用于极性铁片的粘接。粘接聚乙烯时务必用铬酸处理被粘物表面，这样有利于提高粘接强度。不同基材的拉伸剪切强度见表 4-19。

表 4-19 不同基材的拉伸剪切强度

编号	铁片/MPa	聚乙烯/MPa	铬酸处理PE/MPa	编号	铁片/MPa	聚乙烯/MPa	铬酸处理PE/MPa
1	10.2	0.33	2.03	4	12.7	0.85	2.15
2	9.85	0.96	1.92	5	13.6	0.92	2.56
3	11.3	1.08	2.27	6	12.1	1.25	2.69

4.4.7 预应力筋粘接用聚氨酯改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

材料	配比/质量份			
双酚A型环氧树脂	配方1	配方2	配方3	配方4
活性稀释剂双酚A二甘油醚	15～25	20～25	15～20	15～20
非活性稀释剂邻苯二甲酸二丁酯	15～25	20～25	20～25	15～20
低分子聚酰胺树脂固化剂	5～10	8～10	6～8	5～7
活性增韧剂热塑性聚氨酯	1～5	8～10	6～8	5～7
填料水泥	2～8	5～8	2～5	2～5

注：配方1为2个月固化的胶黏剂配方，配方2为3个月固化的胶黏剂配方，配方3是6个月固化的胶黏剂配方，配方4是12个月固化的胶黏剂配方。

(2) 制备方法

① 将上述物料按配比投入捏合机中搅拌 2～3min，使其搅拌均

匀，并至糊状。

② 将所得糊状物料放入三辊机中，使其脱去气泡，研磨、混合，得更加细致、均匀的产品。

(3) 性能　该胶黏剂产品具有良好的流动性、附着性、韧性、耐热性、绝缘性、无毒害污染性以及低收缩率、高强度的特点，是一种全新的缓粘接预应力筋用胶黏剂。

(4) 应用　主要用于预应力筋的粘接。

4.4.8 纳米蒙脱土改性聚氨酯/环氧建筑结构胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

胶黏剂：

E-44 环氧树脂	100	纳米蒙脱土	3
聚氨酯	30～60		

固化剂：

三乙烯四胺	100	助剂	适量
或聚酰胺 651	10～60		

(2) 制备方法

① 聚醚插层蒙脱土的制备方法

a. 蒙脱土的有机化预处理　在 5%（质量分数）的 MMT 水溶液中加入过量的溴化十六烷基三甲基铵（CTAB），80℃下搅拌反应 4h 后抽滤，用去离子水洗至无 Br^-（用 0.1mol/L 的 $AgNO_3$ 溶液检测无沉淀），真空干燥至恒重，研磨，过 825.5 网孔/cm（325 目）筛得到有机蒙脱土（OMMT）。

b. 聚醚插层蒙脱土的制备　将一定量上述有机化预处理过的 OMMT 加到一定量的聚氧化丙烯三醇 N330（OMMT 的质量分数为 20%）中，在 60℃下搅拌分散 4h，研磨得到纳米复合物 N330/OMMT，备用。

② 聚氨酯或纳米改性聚氨酯预聚体的合成

a. 聚氨酯预聚体的合成　在带有高速分散机、高纯氮气保护、温度计的密闭反应器中加入化学计量甲苯二异氰酸酯（TDI）和聚氧化丙烯三醇 N330，在 80～85℃下搅拌反应 4h，得到 N330 聚氨酯预

聚体（PUN330）。

b. 纳米改性聚氨酯预聚体的合成　在带有高速分散机、高纯氮气保护、温度计的密闭反应器中加入化学计量的TDI和经过研磨插层处理的有机蒙脱土聚氧化丙烯三醇纳米复合物（N330/OMMT），在80～85℃下搅拌反应4h，得到N330/OMMT预聚体（PUN330/OMMT）。

③ 环氧改性体的合成　在聚氨酯反应官能团用量小于环氧中羟基的前提下，按不同试验设定用量比例混匀聚氨酯预聚体和E-44环氧树脂，然后在120～125℃下搅拌反应2.5h以实施聚氨酯预聚体化学共聚改性E-44环氧树脂，直至异氰酸根反应完全。

④ 固化成型　将改性树脂与理论用量的固化剂三乙烯四胺或聚酰胺651混合（氨基中的活泼氢与环氧基的摩尔比为1∶1），搅拌均匀后注入模具中，在常温条件下固化一个月后进行各项性能测定。

（3）性能　纳米蒙脱土改性聚氨酯环氧建筑结构胶黏剂的性能见表4-20和表4-21。

表4-20　不同固化剂固化的聚氨酯（PUN330）改性环氧树脂力学性能

性能	三乙烯四胺				聚酰胺			
用量/份	0	10	30	60	0	10	30	60
拉伸强度/MPa	52.1	44.1	38.7	30.2	44.8	42.4	38.3	32.1
断裂伸长率/%	6.42	8.64	10.7	12.6	9.13	12.9	15.9	17.5

表4-21　不同改性方法改性环氧树脂的力学性能

性能	E-44	E-44/PUN330			E-44/(PUN330/3%OMMT)		
组分比	100/0	100/10	100/30	100/60	100/10	100/30	100/60
拉伸强度/MPa	44.8	42.4	38.3	32.1	46.5	43.6	38.1
断裂伸长率/%	9.13	12.9	15.9	17.5	12.7	14.5	16.3

注：聚酰胺为固化剂。

① 采用聚氨酯预聚体改性环氧树脂，无论采用脂肪族固化剂还是聚酰胺固化剂，都可提高其断裂伸长率和韧性，但强度有所下降。聚酰胺固化剂比脂肪族固化剂具有更好的增韧效果，而且强度的降低

程度也较小。

② 采用蒙脱土纳米插层改性聚氨酯预聚体来改性环氧树脂，在一定含量内不会以牺牲改性体机械强度为代价，可以使环氧树脂的韧性和强度同时提高。

③ 采用蒙脱土纳米插层聚氨酯预聚体来改性环氧树脂，在一定含量内可以使环氧树脂的韧性和强度同时提高。对于研制出高性能弹性环氧型建筑结构胶黏剂具有重要的理论和实用价值。

(4) 应用　该胶黏剂可作为高性能建筑结构胶黏剂，用于各种结构材料的粘接。

4.4.9 聚氨酯改性环氧胶黏剂系列配方

(1) 通用型聚氨酯改性环氧胶黏剂配方 1（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	邻苯二甲酸二丁酯	5～10
聚氨酯预聚物	40～60	滑石粉(200 目)	20～40
二乙烯三胺	10～15	其他助剂	适量

(2) 通用型聚氨酯改性环氧胶黏剂配方 2（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	胶体石墨	20～30
聚氨酯预聚体	30	硅藻土	10～20
邻苯二甲酸二丁酯	5～10	乙二胺固化剂	5～10

(3) 发泡型改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	甲苯	5.0
聚氨酯树脂	15～20	二乙烯三胺	6.0
P,*P*-氧代双苯磺酰	2.0	水	适量
吐温-20	1.0	其他助剂	适量

(4) 低黏度改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	六氢(代)邻苯二甲酸酐	50
聚氨酯预聚体	10～20	其他助剂	适量
二氧化硅	100		

(5) 耐热型聚氨酯改性环氧胶黏剂配方 1（单位：质量份）

环氧树脂(H-71)	100	乙二胺	3.0
聚氨酯树脂	20	其他助剂	适量
顺丁烯二酸酐	70		

(6) 耐热型聚氨酯改性环氧胶黏剂配方2(单位:质量份)

环氧树脂	100	邻苯二甲酸二丁酯	3.0
聚醚型聚氨酯	50	其他助剂	适量
高岭土	90		

(7) 浇注用聚氨酯改性环氧胶黏剂配方(单位:质量份)

环氧树脂(E-44)	100	促进剂	1~2
聚氨酯预聚体	20~30	轻质碳酸钙	80
固化剂	20~40	其他助剂	适量

(8) 电子零部件粘接灌封用改性环氧胶黏剂配方(单位:质量份)

环氧树脂	100	石英粉(200目)	30
聚氨酯预聚体	10~20	白炭黑	5~8
环氧丙烷丁基醚	20	固化剂(590)	20~25
三乙醇胺	10	其他助剂	适量

(9) 管道连接头固定用环氧改性胶黏剂配方(单位:质量份)

A组分	环氧树脂(E-44)	100	B组分	2-乙基-4-甲基咪唑	100
	环氧树脂(B-63)	20		三乙烯四胺	20
	环氧树脂(H-71)	20		2,4,6-苯三酚	40
	聚氨酯预聚体	20		其他助剂	适量
	钛白粉(300目)	40			
	其他助剂	适量			

A∶B组分配比=100∶(6~10)

(10) 变压器粘接灌封用改性环氧胶黏剂配方(单位:质量份)

混合物[邻苯二甲酸二缩水甘油酯∶环氧树脂(E-20)=7∶3]	100	2,4,6-苯三酚	0.5
聚氨酯	20	石英粉	80
四氢代邻苯二甲酸酐	60~80	其他助剂	适量

4.5 有机硅改性环氧胶黏剂

4.5.1 有机硅改性无溶剂环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

组分	材料	配比/质量份
组分 A	环氧树脂	50～60
	羟甲基纤维素	16～20
	硅灰石粉(600～1000 目)	16～20
	脂肪族缩水甘油醚(C_{12}～C_{14})	5～8
	脂肪酸酰胺	0.3～0.5
	丙烯酸酯	0.3～0.5
	改性有机硅	0.2～0.5
	氢化脂蓖麻油	0.3～0.8
组分 B	改性脂环胺	

(2) 制备方法　按配方比例称取物料，投入搅拌机中搅拌混合均匀，然后再研磨过滤制成甲组分胶黏剂。施工时，按照甲组分与乙组分 100∶(18～25) 的比例混合，搅拌均匀即可。

(3) 性能　改性无溶剂环氧胶黏剂具有优良的防腐性能，机械强度高，反应速率快，固化时间短，韧性好，附着力强，抗阴极剥离性能优良，耐磨、硬度高，无毒、环保等特点。

(4) 应用　主要用于管道防腐补强玻璃钢复合分层制备。

4.5.2 通用有机硅改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

甲组分

E-44 环氧树脂	100	三苯基膦/钛酸丁酯复合催化剂	适量
有机硅二甲苯溶液(Z6018)	50		

乙组分

聚酰胺 650	100	纳米 TiO_2	3
芳香胺固化剂	60	丁腈-40	10
DMP-30/月桂酸二丁基锡促进剂	2	丙酮	100
		KH-550	适量

(2) 制备方法

① 将 E-44 环氧树脂与催化剂放入装有搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的三口烧瓶中，加热升温至一定温度后开始搅拌，按一定摩尔比缓慢滴加有机硅二甲苯溶液，保温一定时间，回流冷凝不断分离出

反应产生的醇和水等小分子化合物，拉丝法测定黏度合格后即可出料，得棕红色半透明黏稠状有机硅改性环氧树脂。

② 取100份聚酰胺650与60份芳香胺固化剂混合，加入环氧树脂质量2%的促进剂（DMP-30/月桂酸二丁基锡），混合均匀，即得复合耐热固化剂。

③ 粘接试样的制备。取一定质量的胶黏剂甲组分，按比例加入纳米TiO_2和KH-550，少量丙酮稀释，超声40min，高速搅拌20min（7000r/min），使纳米TiO_2充分分散，然后置于130℃烘箱中1h，使偶联剂充分与环氧树脂和纳米TiO_2反应，冷却后，加入丁腈-40和固化剂（乙组分），搅拌均匀，粘接试片。试片为LY12CZ铝合金，100mm×25mm。

(3) 性能　用有机硅活性中间体改性普通双酚A型环氧树脂，添加丁腈-40和纳米TiO_2活性填料增韧增强树脂基体，以自制复合固化剂，在促进剂的作用下，开发出一种能在室温下固化、250℃长期使用、短期可耐300℃的胶黏剂。有机硅与环氧树脂质量比为5：10时，改性后的树脂综合性能最好，见表4-22。

表4-22　有机硅含量对粘接性能的影响

Z6018：E-44(质量比)		0：10	2.5：10	5：10	10：10
剪切强度/MPa	室温	18.1	15.4	13.4	7.6
	200℃,100h	18.3	19.8	17.3	6.6
	250℃,100h	8.6	11.6	15.3	4.2

注：改性树脂＋固化剂＋3% TiO_2＋10%丁腈-40，室温7天固化后测试。

纯环氧树脂固化后在232℃时就开始降解，350℃后急剧分解，420℃时基本降解完全，Z6018改性后，起始分解温度明显升高，并随有机硅比例的增加而升高。当Z6018：(E-44)＝5：10时，起始分解温度升高到326℃，500℃时还有55%的质量保持率。

该胶黏剂30℃、7天基本固化完全，250℃老化100h后，仍有15.3MPa的剪切强度，可满足室温固化、高温使用的要求。

(4) 应用　该胶黏剂可广泛用于航空、航天耐热结构材料的粘接和表面涂料。

4.5.3 有机硅/聚乙烯醇改性 E-20 环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：g）

E-20 环氧树脂	30	聚乙烯醇缩丁醛(PVB)	7.5
有机硅树脂	30	双氰胺固化剂	2.5
二甲苯	30		

(2) 制备方法

① 有机硅树脂的制备　先将二苯基二氯硅烷 67.4g、二甲基二氯硅烷 13.2g 和硼酸 7.3g 加入玻璃反应器中，在 N_2 保护下，不断搅拌，并将温度控制在 85～90℃下反应 70min，然后滴加对苯二酚 3.8g 和正丙醇 8.5g 配制的溶液。滴加完毕后，在 90℃下恒温反应 95min，最后用 15g 甲醇稀释，得到的浅棕色透明胶体即为有机硅树脂。

② 聚乙烯醇缩丁醛溶液的制备　将聚乙烯醇 30g、乙醇 120g 和正丁醛 97g 加入玻璃反应器中，搅拌并升温至 65℃时滴加质量分数为 36%的盐酸。当反应液的 pH 值为 1.5～3.5 时，停止加酸，将温度控制在 65～75℃，再反应约 3.5h，并不断搅拌，当反应液呈无色透明时即为终点，从而制得聚乙烯醇缩丁醛溶液。

③ 胶黏剂的制备　将制备的有机硅树脂 30g 加入玻璃反应器中，在不断搅拌的条件下升温至 50℃后，依次加入 E-20 环氧树脂 30g 与二甲苯 30g 配制的溶液，聚乙烯醇缩丁醛溶液 7.5g，不断搅拌，并将温度控制在 50～60℃下反应 60min，得到浅棕色透明黏性液体。降温至室温时加入双氰胺固化剂 2.5g，搅拌均匀即得到环氧树脂 E-20 胶黏剂。

(3) 性能　环氧树脂作为胶黏剂，其树脂基料的主要缺点是胶层较脆，冲击和剥离强度较差，但向环氧树脂固化体系中引入高分子量的弹性体，对于改善胶黏剂的韧性效果最佳。聚乙烯醇缩丁醛就是应用最广的一种弹性体，因其分子量高，提高了胶层的内聚强度，使胶黏剂的韧性增大，冲击强度和剥离强度也大为增强。又因弹性体中含有羟基，能和有机硅树脂与环氧树脂缩聚体中的羟基进一步进行缩聚反应，形成立体网络分子结构，这样除了提高胶黏剂的韧性外，又可

提高胶黏剂的耐温性能。

E-20环氧树脂用有机硅树脂改性后制备的胶黏剂，既具有环氧树脂良好的力学性能，又具有有机硅树脂的耐高温性能。同时在制备过程中加入聚乙烯醇缩丁醛，改善了环氧树脂的脆性，提高了胶黏剂的韧性。其室温下剪切强度达20MPa以上，室温条件使用时各方面性能优良；300℃时的剪切强度为8.8MPa以上，因而对于被粘接的工件要在300℃左右条件下长期工作。

胶黏剂的剪切强度按GB/T 7124—1986中的标准进行测试。制备的胶黏剂在室温下粘接不同材料的剪切强度的测定结果见表4-23。

表4-23 胶黏剂在室温下粘接不同材料的剪切强度的测定结果

材料名称	铝	不锈钢	耐热钢	黄铜	玻璃钢
剪切强度/MPa	22.4	22.5～25	23	22.4～24.4	材料破坏

此胶黏剂在300℃以前无任何热分解现象。在300～350℃之间是缓慢分解区，350℃时的热分解率为15%，当温度超过350℃时，热分解率迅速增大。

(4) 应用 该胶黏剂可作为300℃左右长期使用的结构胶，可用于钢、铝陶瓷、玻璃、塑料、胶木等材料的粘接。固化压力0.05MPa，固化温度160℃，固化时间1～2h。

4.6 其他热塑性树脂改性环氧胶黏剂

4.6.1 酚醛改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	六亚甲基四胺(乌洛托品)	1
酚醛树脂	45	乙二胺	5
聚砜树脂粉	10	其他助剂	适量

(2) 制备方法 将称量好的环氧树脂和聚砜树脂粉混合加热至140～150℃，搅拌至聚砜树脂粉全溶后加入酚醛树脂；或将聚砜树脂粉溶于三氯甲烷中，然后混入称量好的环氧树脂和酚醛树脂（如配制

无溶剂的胶黏剂可加热将三氯甲烷除去），最后按一定的比例加入六亚甲基四胺和乙二胺备用。

固化条件：120℃下加压固化。

(3) 性能　酚醛改性环氧胶黏剂是一种耐高温的胶黏剂，它具有环氧树脂的优良黏附性和酚醛树脂的高度交联结构的特性，在高温下具有优良的抗蠕变性能，可以在260℃下使用，尽管20世纪60年代以后杂环耐高温胶黏剂有了很大的发展，但酚醛改性环氧胶黏剂仍是在150～260℃范围内使用的一种重要的胶黏剂。

(4) 应用　该胶黏剂适用于金属、玻璃、陶瓷和塑料等材料的粘接。

(5) 注意事项　温度是固化的主要因素，不仅决定固化完成的程度，而且也决定固化过程进行的快慢。本胶黏剂需在120℃下固化且需施加一定的压力。加热固化不能在涂胶后马上进行，需室温凝胶之后再升温。在加热固化的过程中，一定要严格控制温度。加热固化温度过高、时间过长时，会导致胶层炭化变脆，影响粘接性能。

4.6.2 F-50聚醚树脂改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

原材料	配方1	配方2
E-44环氧树脂	100	100
F-50聚醚改性剂	8～12	8～12
三亚乙基二胺	适量	—
二乙烯三胺	—	适量

(2) 制备方法　按照配方比例精确称量，首先将E-44环氧树脂与F-50聚醚改性剂加入混合器中，在一定温度下反应一段时间制备出改性环氧树脂。若选用三亚乙基二胺为固化剂，待与改性环氧树脂混合均匀后便可涂胶，其固化条件为：60℃固化30h。若选用二乙烯三胺为固化剂时，待混合均匀后便可涂覆，其固化条件为：室温固化24h。

(3) 性能　聚醚链段具有低温、柔顺性好、玻璃化温度低、耐水解等优点，将其引入环氧树脂主链，可提高环氧树脂的韧性，降低玻

璃化温度和固化温度。同时，改性剂分子中含有苯环和氮元素，苯环对改性后环氧树脂固化物的耐热性能起到很好的促进作用，氮元素对环氧树脂固化物也能起到一定的阻燃作用。

当E-44环氧树脂：F-50聚醚改性剂＝1：(0.8～1.2)时，E-44环氧树脂固化后的韧性和剪切强度才能达到最佳效果，当F-50聚醚改性剂加入量超过20份时胶体的黏度太大，不利于工程施工。

改性剂的加入量对环氧树脂结构胶性能的影响见表4-24。

表4-24 改性剂的加入量对环氧树脂结构胶性能的影响

性能	F-50聚醚改性剂加入量/g					
	0	1.5	2.5	4.0	5.3	7.5
压缩强度/MPa	126.6	114.0	103.8	91.2	84.9	78.6
剪切强度/MPa	4.1	8.4	13.6	10.49	8.2	10.7

注：固化剂为三亚乙基二胺；E-44环氧树脂加入量20g；固化条件为60℃，30h；测剪切强度所用的铁片未做任何处理。

(4) 应用　该胶黏剂除可用于室温对各种材料的粘接外，其突出特点是可用于－20℃下对各种材料的粘接，且在－20℃下压缩强度反而有所提高，韧性与室温相比保持不变。

4.6.3 液体聚硫聚脲增韧改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

E-51环氧树脂	100	聚酰胺651	10～30
端巯基液体聚硫聚脲	30～50	助剂	适量

(2) 制备方法　按E-51环氧树脂100份，液体聚硫或液体聚硫聚脲30～50份，在0.5%的三乙醇胺催化下，在100℃下反应8h，得到液体聚硫聚脲增韧的环氧树脂预聚体。加入聚酰胺651，混合均匀后预热脱气，室温固化24h，50℃固化24h后便可达到使用强度。

(3) 性能　加入增韧剂后，环氧-聚酰胺胶黏剂的断裂韧性和断裂伸长率显著增加，但拉伸强度和弹性模量下降。当液体聚硫为环氧

树脂的30%（质量分数）时，胶黏剂的拉伸强度下降52%，弹性模量下降33%。在增韧剂液体聚硫中引入聚脲硬段后，由于硬段作用，使液体聚硫聚脲低聚物的 T_g 升高，环氧胶黏剂的拉伸强度和弹性模量比直接用液体聚硫增韧的提高。提高聚硫中的聚脲硬段含量，更有利于提高固化物的拉伸强度和弹性模量，并保持较好的断裂韧性和断裂伸长率。当增韧剂用量增加到环氧树脂的50%（质量分数）时，液体聚硫增韧的环氧胶黏剂的拉伸强度与弹性模量急剧下降，分别为无增韧前的27%和14%，而液体聚硫聚脲增韧的固化物仍保留45%～61%和50%～63%，且断裂韧性相当。此结果表明，用液体聚硫聚脲增韧环氧-聚酰胺固化体系比直接用液体聚硫增韧有更优的力学性能。

（4）应用　该胶黏剂主要用于钢与钢的粘接。

4.6.4 双马来酰亚胺改性环氧导电胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：质量份）

原材料	配方1	配方2	配方3
E-51环氧树脂	100	—	—
F-41环氧树脂	—	100	—
JF-43环氧树脂	—	—	100
烯丙基双酚A与双马来酰亚胺	40	40	40
片状银粉	5～30	5～30	5～30
潜性固化剂-促进剂	10～30	10～30	10～30
混合溶剂	适量	适量	适量

（2）制备方法　按组成配比将烯丙基双酚A与双马来酰亚胺加热至130℃搅拌熔融后，再加入环氧树脂，搅拌均匀，冷却至室温，加入潜性固化剂-促进剂、片状银粉和混合溶剂，搅拌后用三辊研磨机将胶分散成均匀的银白色糊状物。

固化条件：150℃下固化1h。

（3）性能　此胶黏剂具有良好的室温贮存性能（表4-25）。可在150℃下固化，是耐热性良好的导电胶黏剂（表4-26）。

表4-25　胶黏剂的贮存性能

贮存时间/d	0	45	90
25℃黏度/Pa·s	2.0	2.2	8.7

表 4-26 胶黏剂的性能对比

性能	体积电阻率/Ω·cm	拉伸剪切强度/MPa		250℃芯片推力/N
		室温	200℃	
配方 1	2.0×10^{-4}	14.5	6.7	14.7
配方 2	8.0×10^{-5}	10.1	—	≥24.5
配方 3	1.5×10^{-4}	11.2	—	≥24.5

将胶用针点在引线框架粘贴处，放上 2mm×3mm IC 芯片，稍加压，送入烘箱固化，该试样用于芯片推力试验。

体积电阻率试样是将胶均匀涂于 120mm×10mm×2mm 的玻璃条上，胶层厚度 0.05～0.07mm，送烘箱固化。

(4) 应用 该胶黏剂主要用于安装固定 IC 芯片。

其胶接工艺：LY12CZ 铝合金试片经 1# 砂布打磨，丙酮清洗后，涂胶一遍，在红外灯下露置 15～20min，搭接，用文具夹夹紧，进鼓风烘箱固化。

4.6.5 石油发酵尼龙改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

原材料	配方 1	配方 2	配方 3
环氧 681	54	—	—
环氧 6101	—	55.8	—
环氧 601	—	—	58.2
尼龙 2 号	40	40	—
尼龙 3 号	—	—	40
双氰胺	5.46	4.2	1.8
其他助剂	适量	适量	适量

(2) 制备方法 按配方称重，投入混合机中进行搅拌混合，待混合均匀后，便可出料包装备用。固化条件：180℃/100min。

(3) 性能 见表 4-27 和表 4-28。

表 4-27 改性胶的性能

配方	固化温度/℃	固化时间/min	剪切强度/MPa	拉伸强度/MPa
1	180	100	46.65	70.07
2	180	100	47.04	74.48
3	160	100	46.06	68.70

注：表中所列强度数据均为五个样片测试结果的平均值。

表 4-28 性能指标

胶黏剂	剪切强度/MPa	拉伸强度/MPa
尼龙 2 号+环氧	47.04	74.48
尼龙 3 号+环氧	46.06	68.70
环氧-尼龙	41.16	54.88
环氧树脂	24.01	41.16

(4) 效果 石油发酵尼龙改性环氧胶黏剂是一种粘接强度高，抗冲击性能、耐湿热性能良好的胶黏剂。本胶黏剂通过石油发酵尼龙改性重点解决了其耐湿热问题，取得了理想的效果。此胶可广泛应用于各种湿热环境，使用性能良好。

4.6.6 热塑性树脂改性环氧胶黏剂系列配方

(1) 耐介质性良好的改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	60	2-乙基-4-甲基咪唑	2～4
环氧树脂(W-95)	40	间苯二胺	2.0
聚乙烯醇缩丁醛	5.0	偶联剂(KH-550)	2.0
液体丁腈橡胶	10	其他助剂	适量
稀释剂			

(2) 耐碱性优良的改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	间苯二胺	10～15
聚砜树脂	30～50	2-乙基-4-甲基咪唑	3～5
丙酮	适量	其他助剂	适量

(3) 耐油耐水性改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	乙醇	200
羟甲基化尼龙	100	其他助剂	适量

(4) 耐低温性改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	120	间苯二胺	5～10
尼龙	100	偶联剂(KH-550)	2～3
环氧稀释剂	30	其他助剂	适量

(5) 金属粘接用改性环氧胶黏剂配方1（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-51)	100	B组分	三氟化硼甘油醚	100
	PVC	20		三氟化硼苯胺	50
	石英粉(200目)	35		二缩三乙二醇	150
	白炭黑	1.5		磷酸	50
				白炭黑	8.7
				其他助剂	适量

(6) 金属粘接用改性环氧胶黏剂配方2（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	溶剂	400
尼龙树脂	50～60	其他助剂	适量
双氰胺	2.0		

(7) 有色金属粘接用环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-51)	100	B组分	三氟化硼苯胺	50
	石英粉(200目)	40		三氟化硼甘油醚	100
	PVC	20～30		二氧化硅	10
				二缩三乙二醇	100
				磷酸	400
				其他助剂	适量

A∶B组分配比＝9∶1

(8) 多孔金属材料粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂	100	B组分	草酸	10～20
	聚乙烯醇缩丁醛	40～50		乙醇	适量
	乙醇	适量			

A∶B组分配比＝50∶3

(9) 非金属粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-51)	100	B组分	聚酰胺(200)	100
	聚乙烯醇缩丁醛	30		偶联剂(KH-550)	2.0
				无水乙醇	100
				其他助剂	适量

A∶B组分配比＝100∶150

(10) 人造革粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-51)	100
	聚乙烯醇缩丁醛	20～30

B组分	聚酰胺(650)	1010
	偶联剂(KH-550)	2～4
	无水乙醇	130
	其他助剂	适量

(11) 金属与非金属粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-51)	100	B组分	聚酰胺(200)	100
	聚乙烯醇缩丁醛	30		偶联剂(KH-550)	1～2
	其他助剂	适量		无水乙醇	120
				其他助剂	适量

A∶B组分配比＝2∶5

(12) PVC与金属粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	环己酮	5～15
过氯乙烯树脂	20～30	二氯乙烯	80～100
三乙烯四胺	5～15	其他助剂	适量

(13) 木材与多孔材料粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(D-17)	100	B组分	草酸	20
	聚乙烯醇缩丁醛	40～50		乙醇	适量
	乙醇	适量			

A∶B组分配比＝130∶150

(14) 机械零件粘接用改性环氧结构胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	二甲基甲酰胺	25
聚砜树脂	50	三氯甲烷	150
双氰胺	11	其他助剂	适量

(15) 代替锡焊的改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	50	2-乙基-4-甲基咪唑	1～2
环氧树脂(W-95)	50	间苯二胺	20
聚乙烯醇缩丁醛	10～30	银粉(200目)	100
液体羟基丁腈橡胶	10	其他助剂	适量
稀释剂	10		

(16) 印刷胶辊修理用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	120	聚酰胺	50
PVC	100	其他助剂	适量

(17) 改性环氧修补用胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-42)	100	聚氯乙烯树脂	15～25

石英粉(200目)	30～40	B组分 三氟化硼-四氢呋喃络合物	70
气相二氧化硅	1～2	磷酸	100～130
邻苯二甲酸二丁酯	10～15	2-甲基咪唑	40～50
其他助剂	适量	气相二氧化硅	适量
		其他助剂	适量

4.6.7 热固性树脂改性环氧胶黏剂系列配方

4.6.7.1 酚醛树脂改性环氧胶黏剂

(1) 耐高温改性环氧胶黏剂配方1（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	双氰胺	9.0
酚醛树脂	50～60	8-羟基喹啉	1～2
铝粉(300目)	100	其他助剂	适量

(2) 耐高温改性环氧胶黏剂配方2（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	40	没食子酸丙酯	1～2
酚醛树脂(2127)	60	醋酸乙酯	20
1-羟基萘甲酸	5.0	其他助剂	适量

(3) 耐高温改性环氧胶黏剂配方3（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	六亚甲基四胺	4.0
酚醛树脂	20	8-羟基喹啉	1～2
三氧化二铝粉(200目)	50	其他助剂	适量

(4) 耐高温改性环氧胶黏剂配方4（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	50	双氰胺	9.0
酚醛树脂(2124)	50	8-羟基喹啉	1～3
瓷粉(300目)	100	其他助剂	适量

(5) 耐水、耐油性良好的改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	间苯二酚	8～10
氨酚醛树脂	30～50	其他助剂	适量

(6) 耐腐蚀性改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	乙醇	10
酚醛树脂	30	丙酮	10
邻苯二甲酸二丁酯	4～6	固化剂	10～20
蓖麻油	1～2	其他助剂	适量

(7) 金属与非金属粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分			B组分		
	环氧树脂(E-42)	100		己二胺	10
	酚醛树脂	80		其他助剂	适量
	丁腈橡胶	20			
	丙酮	100			

(8) 金属制品修补用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	填料	20
酚醛树脂	50～60	其他助剂	适量
乙二胺	10		

(9) 金属与塑料粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	70	胶木粉(300目)	20
热塑性酚醛树脂	30	其他助剂	适量

(10) 绝缘材料粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分			B组分		
	环氧树脂(E-44)	50		苯	3.0
	酚醛树脂	50		乙醇	3.0
	磷酸	1.0		其他助剂	适量

(11) 刹车片粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	乙二胺	10
酚醛树脂	40	三氧化二铝粉(300目)	适量
邻苯二甲酸二丁酯	10～15	其他助剂	适量

(12) 钢制品粘接修补用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	50	邻苯二甲酸二丁酯	15
酚醛树脂	50	其他助剂	适量
潜伏型固化剂	10		

(13) 玻璃钢粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	甲苯	适量
酚醛树脂(1134)	80	其他助剂	适量

(14) 电子产品粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	云母粉(300目)	30～40
酚醛树脂(2127)	30	二乙烯三胺	10
液体丁腈橡胶	3.0	其他助剂	适量
癸二酸二辛酯	5～10		

(15) 电子元件焊接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	酚醛树脂	40

邻苯二甲酸酐	4.0	锌酸钡(200 目)	15～20
虫胶	40	孔雀绿	1～2
六亚甲基四胺	10	乙醇	适量
碳酸钙(300 目)	10～20	其他助剂	适量
滑石粉(200 目)	10～20		

4.6.7.2 不饱和聚酯改性环氧胶黏剂

(1) 水中固化用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	二乙烯三胺	10
不饱和聚酯树脂	20～30	石油磺酸	1～5
生石灰(160 目)	40～60	其他助剂	适量

(2) 低温固化改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	生石灰(160 目)	60
不饱和聚酯树脂	20	其他助剂	适量
二乙烯三胺	10		

(3) 耐海水腐蚀用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	三氧化二铁	26
不饱和聚酯树脂(304)	15	乙二胺	5～10
邻苯二甲酸二丁酯	5.0	其他助剂	适量
丙酮	5～10		

(4) 玻璃钢制品用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	过氧化苯甲酰	2.0
不饱和聚酯树脂	90	苯乙烯	30
邻苯二甲酸二丁酯	10	其他助剂	适量

(5) 金属与非金属粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	聚硫橡胶	10～30
不饱和聚酯树脂(309)	10～20	己二胺	10～20
石英砂(300 目)	20～50	其他助剂	适量

4.7 填料改性环氧胶黏剂

4.7.1 有机纳米蒙脱土改性环氧结构胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(128)	100	活性增韧稀释剂(丁基缩水甘油醚)	12
聚酰胺 651/脂肪胺 6612 固化剂	10～50	KH-550 偶联剂	适量
有机蒙脱土	10～20		

(2) 制备方法

① 环氧树脂预凝胶的制备　将有机蒙脱土与活性增韧稀释剂先用搅拌机以 1000r/min 搅拌混合 5min，加入活化剂 95%乙醇［m（有机蒙脱土）：m（乙醇)＝2：1］搅拌 5min，再加入环氧树脂以 5500r/min 搅拌 20min，m（环氧树脂）：m（活性增韧稀释剂）＝100：12，分别制备出不同掺量的预凝胶。

② 预处理及固化方式

a. 预处理　将预凝胶分为预处理和未预处理两组，预处理组将预凝胶在 80℃下搅拌 6h，未处理组为搅拌好的预凝胶。

b. 固化方式　环氧树脂和固化剂按 100：42（质量比）将两组分混合，同时加入 2%的偶联剂和 1%的消泡剂，搅拌 5～7min 后晾置 30min，等大量气泡逸出后制作各种试件。固化温度分两组：一组在恒温箱 25℃下固化 5 天（以下简称常温固化)；另一组在 80℃下固化 14h，再室温固化 5 天（以下简称中温固化），试件的强度试验需 5 天方可做完。

(3) 性能

① 利用经十八季铵盐改性的有机蒙脱土与环氧树脂结构胶黏剂进行插层复合，中温固化是进行插层复合的关键条件，胶黏剂的性能有较大提高。

② 中温固化有利于环氧树脂与蒙脱土的插层复合，钢-钢剪切强度、浇注体压缩强度都有较大提高。

③ 经过预处理的胶黏剂的性能有较大提高，蒙脱土质量分数为 10%时，钢-钢剪切强度从纯 EP（环氧）材料的 18.4MPa 提高到 30.42MPa，提高 65.3%；浇注体压缩强度从 80MPa 提高到 88MPa。

④ 含蒙脱土的环氧树脂胶黏剂具有触变性，在剪切速率增大至一定程度时，胶体出现剪切屈服现象。蒙脱土质量分数为 10%的胶黏剂的屈服黏度为 3.98Pa·s，触变指数为 1.6，蒙脱土质量分数为

20%的胶黏剂的屈服黏度为8.45Pa·s，触变指数为2.5。

⑤ 改性后的胶黏剂的适用期为50min，能满足工程施工中的要求。

(4) 应用　该胶黏剂主要用于钢结构材料的粘接，也可用于其他材料的粘接。

4.7.2 纳米蒙脱土/滑石粉改性环氧水下胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	滑石粉	50
固化剂	10～30	纳米蒙脱土(MMT)	5
增韧剂	10～20	其他助剂	适量

(2) 制备方法　按照配方比例，首先将环氧树脂与增韧剂进行混合反应，制备出改性环氧树脂，然后加入滑石粉和纳米蒙脱土以及其他助剂，在超声波作用下使其混合均匀，最后加入固化剂，待混合均匀后便可涂覆使用。一般情况下还应预先对蒙脱土进行有机化处理。

(3) 性能　纳米蒙脱土/滑石粉改性环氧水下胶黏剂的剪切强度见表4-29。

表4-29　纳米蒙脱土/滑石粉改性环氧水下胶黏剂的剪切强度

固化方式	空气中时间/h	剪切强度/MPa	固化方式	水中时间/h	剪切强度/MPa
120℃下2h,室温24h	0	18.1	100℃水中3h,室温24h	0	13.4
120℃下2h,室温24h	24	18.4	100℃水中3h,室温24h	24	13.9
120℃下2h,室温24h	48	18.5	100℃水中3h,室温24h	48	13.5
120℃下2h,室温24h	72	18.4	100℃水中3h,室温24h	72	13.2

由表4-29可以看到协同作用仍然使空气中固化时剪切强度高于水中固化时的剪切强度，但它们的剪切强度随在水中停留时间的延长变化都较小，性能稳定。

在水中固化时，由于蒙脱土片层剥离可能受到影响，使单加纳米蒙脱土的剪切强度低于一般填料。滑石粉、纳米蒙脱土协同作用时，由于滑石粉吸水的水化作用和纳米粒子的强化作用，使其在水中强度

呈现很好的稳定性，随时间的延长剪切强度变化不大。由此可见，空气中固化的剪切强度要远优于水中固化，而两种填料协同作用的胶黏剂剪切强度高、稳定性好。

(4) 应用　该胶黏剂主要用于水中结构材料的粘接，如船舶零部件的粘接。

(5) 注意事项

① 环氧树脂水下胶黏剂条件允许时，应尽量使其在空气中固化。

② 推荐在环氧树脂水下胶黏剂基本配方中添加滑石粉、纳米蒙脱土，比例为 10∶1。

4.7.3 纳米 $CaCO_3$ 改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

甲组分：

E-44 环氧树脂	100	稀释剂	适量
活性纳米 $CaCO_3$	20		

乙组分：

固化剂	30(100 份环氧树脂中)	助剂	适量

(2) 制备方法

① 改性环氧胶黏剂甲组分的制备　将 E-44 环氧树脂、活性纳米 $CaCO_3$、稀释剂等物料按计量加入高速捏合机混合均匀，再经三辊研磨机研磨成细腻均质的膏状物，真空脱泡，制得环氧胶黏剂甲组分。

② 乙组分固化剂的制备　将脂肪胺单羧酸与脂肪多胺在一定反应条件下反应 1h，制得酰氨基胺树脂，再添加质量分数 30% 的异佛尔酮二胺（IPD），搅拌均匀，制得环氧胶黏剂乙组分。

(3) 性能　纳米 $CaCO_3$ 改性环氧胶黏剂的性能见表 4-30 和表 4-31。

表 4-30　固化剂种类对环氧胶黏剂性能的影响

固化剂	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/GPa	拉伸强度/MPa	T_g/℃
聚酰胺	100.6	2.02	79.9	45
IPD	94.2	1.82	82.9	139
酰氨基胺	102.9	2.54	80.9	86
IPD+酰氨基胺	99.3	2.26	81.5	130

表 4-31 纳米 $CaCO_3$ 对环氧固化物力学性能的影响

纳米 $CaCO_3$ 用量/份	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/GPa	拉伸强度/MPa	断裂延伸率/%	邵尔 A(B、D)硬度
0	91.6	1.93	81.6	2.7	87
5	86.1	1.75	76.3	1.9	80
10	89.4	1.83	78.4	2.4	85
15	91.1	1.91	80.2	2.7	89
20	93.2	2.06	82.5	2.8	93
25	90.3	1.98	80.0	2.6	91

注：纳米 $CaCO_3$ 添加量为 0 时，白炭黑添加量为 15 份；其余几组白炭黑添加量为 0。

① 采用异佛尔酮二胺与酰氨基胺复合固化剂，提高了环氧树脂的玻璃化温度，改善了胶层的柔韧性，同时室温固化速率快，对于室温固化的环氧胶黏剂是一种性能优异的固化剂。

② 用 20 份活性纳米 $CaCO_3$ 改性环氧树脂，改性后的环氧胶黏剂的性能得到很大改善，其力学性能、粘接性能、柔韧性能以及热性能均得到提高，能完全取代昂贵的白炭黑对环氧胶黏剂的补强作用，降低了成本。

(4) 应用　此胶黏剂可用于各种结构材料的粘接。

4.7.4 SiO_2 改性环氧结构胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

原材料	配方 1(未经偶联处理)	配方 2(经偶联处理)
XH-11 双组分环氧结构胶	100	100
SiO_2	30	30
KH-560 偶联剂	—	1～2
丙酮	20	20
无水乙醇	50	50
其他助剂	适量	适量

(2) 制备方法　称取 KH-560 加入到 10mL 无水乙醇中，再将 SiO_2 粉加入其中。待无水乙醇全部挥发后，在 100～120℃烘箱中干燥 30min。然后，按配方称取胶黏剂与 SiO_2 混合，待混合均匀后便可施工。

(3) 性能　若 SiO_2 未经偶联剂处理，在填料与胶黏剂之比小于

0.3时，剪切强度随着填料量的增加而增加；填料与胶黏剂之比为0.3时，剪切强度达到最大值，比不加填料时的剪切强度增长约12%。当填料与胶黏剂之比大于0.3时，随着填料的增加剪切强度反而下降。未经偶联剂处理的SiO_2对位伸强度有着类似的影响，只是拉伸强度在填料与胶黏剂之比为0.15时达到最大值，比未加填料时增长约18%。

SiO_2经偶联剂处理后，对胶黏剂拉伸、剪切强度的影响趋势与未经偶联剂处理时相似。当填料与胶黏剂质量比为0.03时，剪切强度达到最大值，比未加填料时提高18%；当填料与胶黏剂质量比为0.015时，拉伸强度为最大值，比未加填料时提高近30%。

SiO_2经填料处理后加入量大大减少，但对胶黏剂的剪切强度与拉伸强度的影响趋势却是相同的，填料加入对拉伸强度的影响比剪切强度的影响大。经偶联剂处理的SiO_2对胶黏剂剪切强度的影响比未经偶联剂处理的SiO_2稍大；但是加入经偶联剂处理的SiO_2的胶黏剂拉伸强度比加入未经偶联剂处理的SiO_2时有了很大的提高。

(4) 效果

① 未经偶联剂处理的SiO_2能降低胶黏剂体系的固化体积收缩量、热膨胀系数和均匀胶黏剂应力，适量地加入能提高胶黏剂的剪切强度和拉伸强度。

② 经偶联剂处理的SiO_2因为与胶黏剂基体形成化学结合，填料对基体产生的应力场增大，微小的加入量就能起到均匀应力场的作用而提高胶黏剂的力学性能。

4.7.5 纳米填料改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

组分	原材料	纳米SiO_2改性胶	纳米SiC改性胶
A	环氧树脂(E-44或E-51)	100	100
	纳米SiO_2粉末	7.0	—
	纳米SiC纤维	—	10
B	增韧剂CBP	10～20	10～20
	固化剂T31	10～30	10～30
	其他助剂	适量	适量

(2) 制备方法　将纳米 SiO_2 粉末或一维纳米 SiC 晶须填料加入到溶有表面活性剂和分散剂的有机溶剂中，在超声波分散仪中分散10min，然后球磨分散4h，再超声分散10min，制得悬浮稳定、高度分散的纳米浆料。将环氧树脂溶于溶剂中，与纳米浆料混合，超声分散20min，然后在烘箱中烘烤，使溶剂挥发以制得纳米粉末和纤维填料改性的环氧树脂胶黏剂A组分。

(3) 性能　加入纳米 SiO_2 和一维纳米 SiC 晶须对环氧树脂胶黏剂的强度都有较大程度提高，但是单纯地添加其中一种填料对强度的提高比较接近。在胶黏剂中同时加入7%的纳米 SiO_2 和10%的纳米 SiC 晶须纤维构成复合填料，试验结果见表4-32。

表4-32　混合填料加入量对环氧胶黏剂强度的影响

拉伸强度/MPa	剪切强度/MPa	冲击韧度/(kJ/m²)
69.09	35.86	45.63

试验结果表明，添加纳米颗粒和晶须混合填料对环氧树脂的强度和冲击韧度均优于使用单一的添加剂，这不但充分发挥了单一材料的优越性，并且能够协调纳米颗粒和纤维的共同作用，使得环氧胶黏剂既有较高的拉伸剪切强度，同时也具有较好的冲击韧度。显然，一维纳米纤维状填充剂与粉状填料适当地混用，则堆砌紧密，优势互补，产生协同效应，提高了粘接强度。

(4) 效果

① 在环氧胶黏剂涂层中加入纳米 SiO_2 和一维纳米 SiC 晶须纤维填料，涂层的拉伸强度、剪切强度和冲击强度均有一定程度的提高。

② 加入一维纳米 SiC 晶须后胶黏剂强度接近加入纳米 SiO_2 填料，而冲击强度有较明显的提高。

③ 在环氧胶黏剂涂层中加入7%的纳米 SiO_2 和10%的一维纳米 SiC 晶须纤维复合填料，可优势互补，产生协同效应，胶黏剂的拉伸强度可以达到69.09MPa，剪切强度达到35.86MPa，冲击强度达到45.63kJ/m^2，均优于加入单一填料后环氧胶黏剂的性能。

4.7.6　纳米橡胶粉改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧组分：

双酚A环氧树脂	60～85	稀释剂	1～10
纳米交联橡胶微粉	10～30		

固化组分：

改性胺固化剂	92～95	偶联剂	1～3
固化促进剂	2～5		

(2) 制备方法　在高速分散机中加入环氧树脂，升温至60～80℃以降低其黏度，开动高速分散机，调节转速至2000～8000r/min，慢慢加入纳米橡胶微粉，加完后继续搅拌30～120min，然后将其转入真空捏合机，加入稀释剂，控制真空度为0.08～0.09MPa，温度在20～60℃，连续捏合2～3h出料，即得环氧胶黏剂的环氧部分。环氧胶黏剂固化组分的制备在反应釜中进行。将改性胺加入反应釜，开动搅拌，加入固化促进剂。搅拌30min，再加入有机硅偶联剂，搅拌30min，过滤出料即得。

(3) 性能　纳米交联橡胶微粉的粒子尺寸小，能均匀分散于连续相的环氧树脂中，充分发挥增韧作用，同时，纳米橡胶微粉拥有巨大的表面能，增强了环氧胶黏剂分子间的结合力和环氧胶黏剂与基材表面之间的粘接力，从而可以大幅度地提高胶黏剂的粘接强度和耐热性能。

本胶黏剂玻璃化温度从95℃提高到118～128℃；拉伸剪切强度由15.6MPa提高到28.0～34.5MPa；冲击强度由15.0kJ/m^2提高到22.0～26.0kJ/m^2；剥离强度由1.5kN/m提高到3.0～3.4kN/m；高温拉伸剪切强度由10.8MPa提高到26.4～33.2MPa。

(4) 应用　可用于金属与金属，金属与其他材料的粘接，主要用作结构胶黏剂。

4.7.7 填料改性环氧胶黏剂系列配方

(1) 通用型填料改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	二乙烯三胺	10
滑石粉(200目)	30～50	其他助剂	适量
苯乙烯	10～15		

(2) 金属填料改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	2-甲基咪唑	0.5～1.0
SiO_2(200目)	10～15	二苯胍	0.1～0.5
丁腈橡胶	10～20	其他助剂	适量
双氰胺	5～10		

(3) 耐湿性改性环氧灌封胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	乙二胺	10
石英砂(200目)	60～70	其他助剂	适量
邻苯二甲酸二丁酯	15～25		

(4) 耐磨性改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	二乙烯三胺	10
二硫化钼(300目)	10～15	促进剂	1～2
铁粉(200目)	20～40	其他助剂	适量
聚硫橡胶	30～40		

(5) 金属制品粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	聚酰胺(650)	20
铁粉(150目)	40～50	多乙烯多胺	10～15
邻苯二甲酸二丁酯	10	其他助剂	适量

(6) 金属粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	丙酮	10～15
石英粉(200目)	30	β-羟乙基三胺	15～25
邻苯二甲酸二丁酯	5～10	其他助剂	适量

(7) 有色金属粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	已二胺	10
石英粉(200目)	50～60	其他助剂	适量
聚硫橡胶	10～20		

(8) 铝合金件粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	稀释剂	10
环氧树脂(D-17)	30	聚酰胺(650)	90
三氧化二铝粉(250目)	20	其他助剂	适量

(9) 铸铁件粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	石棉碱	5～10
三氧化二铝粉(200目)	30	聚酰胺	60～80

其他助剂	适量		

(10) 铸铁修复用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	邻苯二甲酸二丁酯	10
石英粉(200目)	20～30	亚磷酸三苯酯	5.0
石棉粉	10～15	二乙烯三胺	10～20
铁粉	30～50	其他助剂	适量

(11) 金属铸模用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	邻苯二甲酸二丁酯	10～20
金刚砂(400目)	80	乙二胺	5～10
石英粉(300目)	50	其他助剂	适量

(12) 玻璃钢与金属粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	邻苯二甲酸二丁酯	10～20
SiO_2(200目)	50～80	二乙烯三胺	5～10
聚硫橡胶	10～30	其他助剂	适量

(13) 齿轮修复用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	三乙醇胺	10～15
三氧化二铝(300目)	20～30	促进剂	1～2
邻苯二甲酸二丁酯	10～15	其他助剂	适量

(14) 混凝土制件修复用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	二乙醇胺	4.0
三氧化二铝粉(300目)	20～30	二乙烯三胺	5.0～10
水泥	80～90	促进剂	1～2
石英砂(200目)	20～30	其他助剂	适量

(15) 机械制品粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	二乙醇胺	10～20
铝粉(200目)	10～20	其他助剂	适量
邻苯二甲酸二丁酯	15～25		

(16) 机械耐磨部件粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	聚酰胺(651)	10
石墨粉(200目)	10～20	聚硫橡胶	10
二硫化钼	10～15	其他助剂	适量

(17) 机床修理粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分	环氧树脂(E-44)	100	气相二氧化硅	10

(300目)		B组分	三乙烯四胺	40～50
二硫化钼	50～70		二乙烯三胺	30～40
环氧丙烷丁基醚	10		乙二胺	20～30
邻苯二甲酸二丁酯	5～10		二乙烯三胺/环氧丙烷丁基醚混合物	20～40
			其他助剂	适量

(18) 管道修复用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	氧化锌	5～15
邻苯二甲酸二丁酯	20	乙二胺	5～10
陶瓷粉(200目)	10～20	其他助剂	适量

(19) 电器零件粘接用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	聚硫橡胶	20
石英粉(200目)	50～60	六亚甲基四胺	5～10

(20) 电池管修理用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	邻苯二甲酸二丁酯	10
石墨粉(300目)	5～10	二乙烯三胺	5～10
石英粉(200目)	5～10	其他助剂	适量

(21) 扳金工具粘接修复用改性环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	邻苯二甲酸二丁酯	20～30
石英粉(200目)	50～60	间苯二胺	15～25
铝粉	10～20	其他助剂	适量
石棉粉	5～10		

第5章 环氧功能胶黏剂

5.1 导电胶黏剂

5.1.1 简介

5.1.1.1 用途

导电胶黏剂是适应电子工业发展需要出现的胶黏剂品种，它用于电器和电子装配过程中需要接通电路的地方，以粘代焊。采用焊料焊接需要高温加热，有时容易损伤元器件；也难于控制使用极少量的焊料或极准确的焊接。导电胶黏剂则是比焊接更理想的连接方法，它不仅可以代替焊接，而且可以制成导电浆料，利用其对很多材料的良好粘接性能，将图形线条印刷于不同材质的线路板上，作为导电线路。

5.1.1.2 导电胶黏剂的组成

导电胶黏剂是由导电性填料、黏合剂、溶剂和添加剂组成。

(1) 导电性填料　常用的导电性填料有：金属粉、石墨粉、乙炔炭黑和碳纤维等，其中以金属粉应用最为广泛。在金属粉中，金粉化学稳定性好，导电性高，但价格高昂，只能用于要求高度可靠性的航空、航天或军工等方面和厚膜集成电路上；铜粉、铝粉、镍粉则易氧化，导电性不稳定；应用最多的是银粉。

银粉具有优良的导电性和耐腐蚀性，在空气中氧化极慢，故是较理想的导电填料。

银粉的大小和形状对配制导电胶的导电性能有很大的影响。一般

而言颗粒越小、形状越不规则（如树枝状）其导电性能就越好。

银粉的缺点是密度大、易沉淀、迁移。由于迁移可引起绝缘不良，据报道加入钯可防止迁移，加入少量 V_2O_2 也可防止迁移。此外，选用玻璃化温度高、吸湿性低的树脂材料配胶也可以改善迁移。

炭、石墨等分散性较好，价格低，但导电性差（$\rho_v=10^{-2}\sim10^6\Omega\cdot cm$），耐湿性不好。若非特殊原因，一般不使用。

(2) 树脂、溶剂和添加剂　常用的有单组分和双组分环氧树脂胶，因其固化物坚韧、耐磨和耐热，所以常用于硬件。

使用时，可在胶液中加入稀释剂，以调节黏度及干燥速率，通常使用醇类、酯类溶剂较多。

添加剂还包括：分散剂能使导电填料分散良好；调节剂可提高丝网的印刷性；补强剂可使附着力提高。添加剂的加入可以改进胶液的性能，但加入的量太大，对导电性有不良的影响，所以要尽量少用。

5.1.1.3 导电胶黏剂的基本性能

导电胶黏剂的性能取决于选用的黏合剂（树脂）系统、导电填料的类型和含量以及固化时间。导电胶黏剂除具有一般胶黏剂应具有的性能外，主要就是其导电性——电阻率（或它的倒数电导率），以 ρ_v 表示，单位为Ω·cm。根据经验，固化温度高，固化时间长，电阻率就低。

5.1.1.4 导电胶黏剂的典型配方、性能

711 导电配方（单位：质量份）：

E-51 环氧树脂	70	600 环氧稀释剂	10
W-95 环氧树脂	30	2-乙基-4-甲基咪唑	1.5
聚乙烯醇缩丁醛	7	间苯二胺	20
羧基丁腈橡胶	10	银粉	250～300

固化条件：80℃×1h＋150℃×(2～3) h。

性能：电阻率，$10^{-3}\sim10^{-4}\Omega\cdot cm$；剪切强度，62 黄铜 25～27MPa；铝合金 27～30MPa。

耐老化性：西安地区大气曝晒 2 年剪切强度下降 10%，不均匀扯断强度不变。

5.1.2 环氧导电胶黏剂

(1) 原材料与配方

材料	配比/kg	材料	配比/kg
EPU-17T-6 环氧树脂	24	2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	0.3
EPU-16B 环氧树脂	51	双氰胺	2
包覆银玻璃微球	10	气相二氧化硅	4
咪唑	2	氧化铁红	0.0003
氟碳表面活性剂全氟癸烯对氧苯磺酸钠	0.2	环氧丙烷丁基醚	6.5

(2) 制备方法　将两种环氧树脂加入干净、带搅拌的搪瓷釜中，常温下以 40r/min 的速率搅拌混合均匀，再将导电材料加入混合均匀的环氧树脂中，继续搅拌。在另一个干净、带搅拌的搪瓷釜中，先注入溶剂，在 300r/min 速率下，加入分散剂、气相二氧化硅、固化剂、紫外线吸收剂、着色剂，搅拌至均匀分散的液体。然后将其缓慢滴注到环氧树脂和导电材料的混合釜中。滴注完以后，继续搅拌 1.5h 即得环氧树脂各向异性导电胶黏剂成品。

(3) 性能　本环氧树脂各向异性导电胶粘接牢固，剥离强度大，粘接层面导电性能好，封装层隙绝缘电阻高。在操作中，印刷和滴注时都不拉丝，易脱模，不流淌，固化温度较低，固化时间不长，能满足溶水作业要求，很好地解决了电子产品组装焊接过程中，不易焊接部位以粘接代替焊接的工艺问题，粘接层面与封装层隙具有各向异性导电功能。

(4) 应用　本环氧树脂各向异性导电胶黏剂可以满足电子产品组装工艺的特殊要求。可以通过针式转移、加压注射或模板印刷的方法把导电胶黏剂涂覆在需要粘贴的位置，再把被粘接件贴放在涂胶位置上，并施加一定的压力，以使导电胶中的导电玻璃微球或导电陶瓷微球在两个被粘接的板面之间形成密集的导电流。最后在 120～150℃ 下经过 1～2min，导电胶完全固化。在被粘贴部位之间形成牢固、良好的导电层。而在被粘部位之外的空隙中被压力作用挤出的胶体填充，胶体中的导电材料呈疏远的分散状态，固化后形成良好的绝缘封装体。

5.1.3 芯片黏合用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

① 实例1

材料	配比/% 不含环氧化合物的固化剂	配比/% 含有环氧化合物的固化剂
专有的双马来酰亚胺	26.57	26.51
二-(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.53	0.53
二(三羟甲基)丙烷四丙烯酸酯	3.99	3.97
2-丙烯酸苯氧乙酯	7.97	7.95
聚丁二烯	5.31	5.30
双酚F环氧树脂中40% CTBN	3.99	3.98
(2,6-二环氧甘油苯基烯丙醚)环氧树脂	6.64	6.63
2-乙基-4-甲基咪唑	0	0.13
硅石1	30	30
硅石2	15	15
总计	100	100

② 实例2

材料	配比/% 不含环氧化合物的固化剂	配比/% 含有环氧化合物的固化剂
专有的双马来酰亚胺	28.65	28.58
二(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.57	0.57
二(三羟甲基)丙烷四丙烯酸酯	4.30	4.29
2-丙烯酸苯氧乙酯	8.59	8.57
聚丁二烯	5.73	5.71
(2,6-二环氧甘油苯基烯丙醚)环氧树脂	7.16	7.14
2-乙基-4-甲基咪唑	0	0.14
硅石1	30	30
硅石2	15	15
总计	100	100

③ 实例 3

材料	配比/% 不含环氧化合物的固化剂	配比/% 含有环氧化合物的固化剂
专有的双马来酰亚胺	43.30	43.14
二(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.89	0.86
(2,6-二环氧甘油苯基烯丙醚)环氧树脂	10.82	10.78
2-乙基-4-甲基咪唑	0	0.22
硅石 1	30	30
硅石 2	15	15
总计	100	100

④ 实例 4

材料	配比/% 不含环氧化合物的固化剂	配比/% 含有环氧化合物的固化剂
专有的双马来酰亚胺	35.03	34.92
二(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.70	0.70
2-丙烯酸苯氧乙酯	10.51	10.48
(2,6-二环氧甘油苯基烯丙醚)环氧树脂	8.76	8.73
2-乙基-4-甲基咪唑	0	0.17
硅石 1	30	30
硅石 2	15	15
总计	100	100

⑤ 实例 5

材料	配比/% 不含环氧化合物的固化剂	配比/% 含有环氧化合物的固化剂
专有的双马来酰亚胺	35.03	34.92
二(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.70	0.70
二(三羟甲基)丙烷四丙烯酸酯	10.51	10.48
(2,6-二环氧甘油苯基烯丙醚)环氧树脂	8.76	8.73
2-乙基-4-甲基咪唑	0	0.17
硅石 1	30	30
硅石 2	15	15
总计	100	100

⑥ 实例6

材　料	配比/% 不含环氧化合物的固化剂	含有环氧化合物的固化剂
专有的双马来酰亚胺	14.13	14.08
二(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.28	0.28
2-丙烯酸苯氧乙酯	4.24	4.23
聚丁二烯	2.82	2.82
(2,6-二环氧甘油苯基烯丙醚)环氧树脂	3.53	3.52
2-乙基-4-甲基咪唑	0	0.07
银片	75	75
总计	100	100

(2) 制备方法　按配比精确称取物料，投入搅拌机中，在一定的温度下，混合一段时间，使其混合均匀，即制得该胶黏剂。

(3) 性能　见表5-1。

表5-1　导电胶的性能　单位：MPa

实例1	指　标	
芯片扭曲:在室温下固化后,SPCLF	7.7μm	20.7μm
芯片剪切强度		
固化后,室温下	8.3	10.6
固化后,260℃	1.7	1.6
模制后烘焙,室温下	23.3	24.9
模制后烘焙,260℃	5.3	5.8
实例2	**指　标**	
芯片扭曲:在室温下固化后,SPCLF	12.3μm	26.7μm
芯片剪切强度		
固化后,室温下	11.7	9.1
固化后,260℃	1.8	1.6
模制后烘焙,室温下	22.4	25.6
模制后烘焙,260℃	3.8	4.0
实例3	**指　标**	
芯片扭曲:在室温下固化后		
SPCLF	1.0	3.2
BT	3.8	8.5

续表

实例 3	指标	
芯片剪切强度		
固化后,室温下	10.0	0.3
固化后,260℃	2.5	0.2
模制后烘焙,室温下	18.6	7.5
模制后烘焙,260℃	4.1	1.7
实例 4	**指标**	
芯片扭曲:在室温下固化后		
SPCLF	1.7	2.0
BT	4.8	8.8
芯片剪切强度		
固化后,室温下	7.5	1.2
固化后,260℃	1.8	0.4
模制后烘焙,室温下	15.1	8.6
模制后烘焙,260℃	2.9	1.7
实例 5	**指标**	
芯片扭曲:在室温下固化后		
SPCLF	3.1	6.8
BT	15.5	15.5
芯片剪切强度		
固化后,室温下	11.3	9.0
固化后,260℃	2.5	1.4
模制后烘焙,室温下	17.7	18.0
模制后烘焙,260℃	4.0	2.8
实例 6	**指标**	
芯片扭曲:在室温下固化后		
SPCLF	15.5	19.8
BT	22.5	23.5
芯片剪切强度		
固化后,室温下	9.7	8.7
固化后,260℃	2.5	3.0
模制后烘焙,室温下	13.1	17.9
模制后烘焙,260℃	4.2	3.8

(4) 应用　本胶黏剂组合物用于半导体封装体的制造和组装中，例如，集成电路芯片与引线框架或其他衬底的粘接、多芯片叠层组装以及电路封装体或组件与印制线路板的粘接。

5.1.4 导电导热环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

材料	配比/%	材料	配比/%
双酚A环氧树脂	44.83	改性的导热填料BN	24.13
改性的导热填料 Al_2O_3	6.90	溶剂丙酮及固化剂、助剂	24.14

(2) 制备方法

① 改性填料的制备　将平均粒径为100nm的纳米 α-Al_2O_3，在氩气保护情况下，于60～80℃用异氰酸酯改性剂对粉体表面进行接枝改性；另外将平均粒径为1μm的BN用端羧基超支化聚酯的丙酮溶液在氩气保护情况下于60～80℃回流加热搅拌2h进行表面接枝改性；粉料与改性剂的摩尔比为24∶1。

② 胶黏剂制备　按上述配方进行配料，在双酚A环氧树脂中加入上述一定量的改性的 Al_2O_3 和BN复合粉料填料，并加入固化剂，用超声进行搅拌，用球磨机进行混合，制成均一、稳定的分散体系，然后依次加入悬浮助剂、促进剂、稀释剂，慢慢搅拌，制得导热胶黏剂。

固化条件：120℃×2h、150℃×2h、180℃×2h。

(3) 性能　经仪器测试，该导热胶黏剂的胶片热导率为11.4W/(m·K)；黏度为139.0mPa·s。

(4) 应用　本胶黏剂具有低黏度、高热导率的特点，用于电子电器元器件的粘接和封装。

5.1.5 环氧/聚苯胺胶黏剂

(1) 原材料与配方

组分	材料	配比/质量份	组分	材料	配比/质量份
甲组分	本征态聚苯胺	2.5	乙组分	固化剂卡德莱NX-2015	20
	羊毛脂	6.9		环氧树脂E-51	45
	凡士林	10		石油磺酸钡	6.9
	锂基润滑脂	21		环烷酸锌	1.8
	斯盘-80	0.3		邻苯二甲酸二丁酯	0.6
				二甲苯	5

（2）制备方法　将以上材料按顺序分别加入到混合罐中，搅拌混合均匀，再用胶体磨研磨2～3遍，即得到甲组分，为黑色液体、不干型聚苯胺防锈胶。

将甲组分与乙组分按5∶1的比例调配到一起。

（3）性能　外观及颜色：黑色胶状。使用温度：－40～120℃。拉伸强度：≥0.5MPa。最大填充孔隙：0.3～0.5mm。固含量：55%～60%。耐盐雾性：140μm干膜，2000h不起泡、无锈点。耐压：10MPa。加入环氧树脂固化剂的固化时间：25℃表干5h，实干48h。

将聚苯胺作为防腐填料，混合到胶黏剂中，提高胶黏剂对金属防腐的品质要求。防腐效果十分显著，其防腐机理与传统的防腐胶黏剂不同，是通过含有聚苯胺的材料与金属基材接触并相互作用而达到防腐蚀作用的。其机理如下：聚苯胺与金属基材接触，使金属基材的电化学腐蚀电位正移，即容易腐蚀的金属，如钢、铸铁、铝、铜等，由原有的负腐蚀正位向正电位移动，达到或接近贵金属如金、银等的电极电位，使金属基材发生钝化，对不同的金属，相应地形成一层致密、稳定的氧化层，如Fe_2O_3、Al_2O_3等。

将聚苯胺防腐密封胶黏剂涂抹在金属螺丝上，拧紧后，用海水浸泡400天，无锈蚀。可见本胶黏剂对金属腐蚀的有效性，很好地解决了上述技术问题。同时，耐压效果好，可以达到10MPa，并易于拆卸。

（4）应用　可用作金属材料防腐胶黏剂。

5.1.6 双马改性环氧导电胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	70	潜伏型固化剂	5～15
环氧树脂(E-44)	30	片状银粉	20～30
二苯甲烷双马来酰胺	2～4	混合溶剂	适量
烯丙基双酚A	1～2	其他助剂	适量

（2）制备方法

① 胶黏剂的配制　按组成配比将烯丙基双酚 A 与二苯甲烷双马来酰胺加热至 130℃，搅拌熔融后，再加入环氧树脂，搅拌均匀，冷却至室温，再加入固化-促进剂、片状银粉和混合溶剂，搅拌后用三辊研磨机将胶分散成均匀的银白色糊状物。

② 胶接工艺　LY12CZ 铝合金试片经 1# 砂布打磨，丙酮清洗后，涂胶一遍，红外灯下露置 15～20min，搭接，用文具夹夹紧，进鼓风烘箱固化。

将胶黏剂用针点在引线框架粘贴处，放上 2mm×3mm IC 芯片，稍加压，送入烘箱固化，该试样用于芯片推力试验。

体积电阻率试样是将胶均匀涂于 120mm×10mm×2mm 的玻璃条上，胶层厚度 0.05～0.07mm，送烘箱固化。

(3) 性能与效果　见表 5-2。

表 5-2　贮存试验结果

贮存时间/d	0	45	90
黏度 25℃/Pa·s	2.0	2.2	8.7

① 在环氧树脂-胺类潜伏型固化-促进剂体系中，添加双马来酰胺与烯丙基双酚 A 混合物，可明显提高导电胶黏剂的耐热性。

② 该体系室温贮存较好，能 150℃固化。

③ 选用酚醛型环氧树脂，添加双马来酰胺和烯丙基双酚 A 混合物组成导电胶黏剂，粘接 IC 芯片，250℃时推力大于 24.5N。

5.1.7　丁腈橡胶改性环氧导电胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	固化剂(改性咪唑)	10～15
丁腈橡胶(NBR-26)	5～10	溶剂	适量
高纯度银粉	150～400	其他助剂	适量
石墨粉	30～100		

(2) 制备方法　在适量的环氧树脂中加入预定配比的导电填料和各种添加剂，混合均匀，备用。使用前再加入固化剂，并混合均匀。

(3) 性能　见表5-3～表5-6。

表5-3　银粉含量对导电胶黏剂电阻率的影响

组　分	电阻率/Ω·cm	
环氧：银：石墨	改性咪唑10%	改性咪唑15%
2：8：0	2.3×10^{-4}	8.7×10^{-5}
3：6：1	6.5×10^{-4}	4.7×10^{-4}
3：5：2	6.9×10^{-3}	8.6×10^{-4}
3：4：3	6.4×10^{-2}	4.4×10^{-2}

表5-4　银系导电胶黏剂的力学性能

丁腈橡胶溶液含量/%	5	10
剪切强度/MPa	4.9	5.3
电阻率/Ω·cm	5.1×10^{-4}	4.7×10^{-4}

注：固化剂为2#改性咪唑，固化剂含量为15%，固化温度为120℃，固化时间为1h。

表5-5　日本部分导电胶黏剂品种

牌号	主要成分	电阻率/Ω·cm	剪切强度/MPa
A-1	环氧,银粉	10^{-3}	6.2
D-723	环氧,银粉	10^{-3}	1.0
D-723S	环氧,银粉	10^{-4}	2.9

表5-6　美国导电胶黏剂部分品种

牌　号	组成	电阻率/Ω·cm	剪切强度/MPa
Able bond 58-1	金/环氧	5×10^{-4}	8.58
Able bond 55-1	银/环氧	1×10^{-4}	13.72
Able bond 163-4	铜/环氧	4×10^{-3}	9.31
EPO-Tek H20E	银/环氧	$(1\sim4)\times10^{-4}$	9.8
EPO-Tek H410E	银/环氧	$(1\sim5)\times10^{-4}$	7
E-Solder 3205	金/环氧	1×10^{-3}	20.58

(4) 效果

① 环氧树脂/咪唑类导电胶黏剂的固化剂含量应选取10%～15%(质量分数)。

② 2# 改性咪唑不仅可以改善胶黏剂的黏性，并可提高导电性。

③ 加入丁腈橡胶可以克服环氧树脂类胶黏剂性脆的缺点，起增韧的作用，但为了不影响导电胶黏剂的导电性能，加入量应有所控制。

④ 以银粉为导电填料的导电胶黏剂，用2# 改性咪唑固化剂，石墨作为辅助导电填料，可制得性能优良、涂覆性好的胶黏剂。

5.1.8 环氧/咪唑导电胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	丁腈橡胶	1.0
银粉	200	改性咪唑固化剂	15
石墨	33	其他助剂	适量

(2) 制备方法 按配方要求，在环氧树脂和固化剂中，分别加入导电填料和各种添加剂，混合均匀。使用前按比例将两者混合均匀，粘接测剪切强度用的导电性样品，在一定温度下固化一定时间，供测试性能用。

(3) 性能 见表5-7和表5-8。

表5-7 胶黏剂对铜片的粘接强度

NBR含量①/质量份	剪切强度/MPa	$\rho/\Omega\cdot cm$
0.5	4.9	4.1×10^{-4}
1	5.3	4.7×10^{-4}

① 对于100份环氧树脂而言。

注：环氧树脂∶银粉∶石墨＝100∶200∶33（质量比）。改性咪唑15份；固化温度120℃；固化时间1h。

表5-8 日本同类导电胶黏剂的性能

牌　　号	剪切强度/MPa	$\rho/\Omega\cdot cm$
A-1	6.2	10^{-3}
A-723	1.0	10^{-3}
A-723S	2.9	10^{-4}

5.1.9 耐热型装片用导电胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

原材料	用量	原材料	用量
环氧树脂(E-51)	100	溶剂(松油醇/乙二醇丁醚醋酸酯)	适量
双马来酰亚胺	20	其他助剂	适量
胺类固化剂	4～16		
片状银粉	60～80		

(2) 制备方法　按配方称量，投入反应釜或混合机中，在一定的温度下，反应混合一段时间，待反应充分混合均匀后，便可出料，包装备用。

(3) 性能　见表5-9～表5-12。

表 5-9　不同条件下 DAD-90 导电胶黏剂的性能

时间/h	0.5	1	2	4
电阻/Ω	2.894	2.666	2.300	1.997
室温剪切强度/MPa	1.69	5.25	9.51	8.41

表 5-10　在 200℃下固化性能

时间/h	0.5	1	2	3
电阻/Ω	2.98	1.961	1.697	1.036
室温剪切强度/MPa	8.91	9.54	8.17	7.01

表 5-11　在 250℃下固化性能

时间/h	0.25	0.5	1	1.5
电阻/Ω	0.512	0.326	0.150	0.102
室温剪切强度/MPa	4.53	4.90	6.5	—

表 5-12　DAD-90 导电胶黏剂与 Du Pont 6838、日立化成 EN-4000 的性能比较

名　称	单位	DAD-90	6838	EN-4000[①]
外观		银白色糊状物	银白色糊状物	银白色糊状物
黏度	Pa・s	15±3	15	16
触变性		3.0		3.2

续表

名称		单位	DAD-90	6838	EN-4000①
固含量		%	≥90	86	86
固化条件			100℃×0.5h，200℃×2h	100℃×0.5h，200℃×2h	175℃×1h
体积电阻率		Ω·cm	5×10^{-4}	10^{-3}	2×10^{-4}
热导率		W/(m·K)	5.02	12.56	2.94
粘接强度	25℃	MPa	7.47	3.03	7.84
	200℃	MPa	3.24	2.77	
	350℃芯片	N	≥24.5	>7.84	13.2
玻璃化温度		℃	119	94	75
膨胀系数		1/℃	4.8×10^{-3}	4.0×10^{-3}	
热分解温度		℃	345℃失重 1.44%	328℃失重 1.2%	320
萃取水特性	Cl	$\times10^{-6}$	4.18	26.5	2
	Na	$\times10^{-6}$	0.68	18.4	3
	pH		7.9	8.7	
	电导率	S/cm	40	125	100
贮存性能			0～5℃ 一年		
			10～20℃ 半年		
			30℃以下 三个月		
热老化性能	电阻	Ω	老化前 0.286，老化后 0.165	老化前 0.071，老化后 0.049	
	25℃剪切	MPa	老化前 7.12，老化后 5.92	老化前 3.65，老化后 4.35	

① 其性能是在试样经过 175℃×1000h 热老化后测得。

注：热老化性能 175℃×1000h 后。

（4）效果 装片用导电胶是半导体器件的重要结构材料，是胶黏剂中技术要求高的特殊胶种。它除了必须具备一般导电胶黏剂的导电性和粘接强度之外还需满足以下要求。

① 良好的耐热性。固化后能短时承受 350℃ 热压引线时或

450℃×15min 的低熔点玻璃封结时的高温。可长期承受（150～175)℃×1000h 以上的贮存考核。

② 纯度高。杂质离子含量低（Na^{+}、K^{+}、Cl^{-}、NH_4^{+} 等），以保证器件具有较高的可靠性。

③ 固化或经受高温时放气少。不污染芯片表面，不影响引线的热压。

④ 胶液具有良好的工艺性。最好是单组分、无溶剂，黏度在涂布过程中变化小，能适合自动或半自动装片机的施工。固化速率快。

为了适应装片后能经受350℃热压引线工艺的导电胶黏剂，选用了在环氧体系中添加聚酰亚胺树脂，使它既发挥了环氧型工艺性好、粘接强度高的特点，又能体现出聚酰亚胺型杂质离子含量低、耐热性好的特点。

5.1.10 改性环氧导电胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

改性环氧树脂(E-51)	100	偶联剂(KH-550)	1～2
片状银粉	200～300	其他助剂	适量
内增韧固化剂/第二固化剂	10～20		

(2) 制备方法　按组成配比将改性环氧树脂、内增韧固化剂/第二固化剂、KH-550 偶联剂、片状银粉加入后搅拌，再用三辊研磨机将胶分散成均匀的银白色糊状物。

(3) 性能　见表 5-13～表 5-20。

表 5-13　银粉含量对其性能的影响

基体：银粉(质量比)	1∶2.0	1∶2.3	1∶2.5	1∶2.8	1∶3.0
剪切强度/MPa	15.8	14.0	13.2	12.8	11.0
体积电阻率 ρ_v/Ω·cm	2.5×10^{-3}	4.6×10^{-4}	3.2×10^{-4}	3.0×10^{-4}	1.8×10^{-4}

表 5-14　固化剂对性能的影响

固化剂	内增韧固化剂	第二固化剂	内增韧+第二固化剂
剪切强度/MPa	12.53	10.60	13.58
体积电阻率 ρ_v/Ω·cm	1.32×10^{-3}	3.22×10^{-4}	3.58×10^{-4}

表 5-15 导电胶黏剂对不同材料的粘接强度

材料	硬铝	黄铜	紫铜	钢	镀金	镀银
剪切强度/MPa	13.58	12.90	12.75	12.50	10.25	8.83

表 5-16 不同固化温度下导电胶黏剂的性能

固化条件	80℃/3h	100℃/2.5h	120℃/2h	室温 3h+120℃/2h
剪切强度/MPa	12.56	13.94	14.58	14.80
体积电阻率 ρ_v/Ω·cm	1.81×10^{-2}	1.62×10^{-3}	3.3×10^{-4}	4.0×10^{-4}

表 5-17 120℃下固化时间对导电胶黏剂体积电阻率的影响

固化时间/h	0.5	1	2	3
体积电阻率 ρ_v/Ω·cm	1.42×10^{-3}	6.50×10^{-4}	3.30×10^{-4}	3.12×10^{-4}

表 5-18 不同温度下的剪切强度

温度/℃	−30	室温	60	100	120
剪切强度/MPa	11.86	13.58	8.19	2.78	2.48

表 5-19 不同老化条件对导电胶黏剂性能的影响

老化条件	200℃,25h	200℃,50h
剪切强度/MPa	14.74	15.31
体积电阻率 ρ_v/Ω·cm	3.2×10^{-4}	3.0×10^{-4}

导电胶在相对湿度大于98%、温度为45℃的条件下热老化60d，性能见表5-20。

表 5-20 湿热老化对导电胶黏剂性能的影响

时间/d	0	15	30	60
剪切强度/MPa	13.00	11.40	10.51	8.32
体积电阻率 ρ_v/Ω·cm	3.78×10^{-4}	6.55×10^{-4}	8.04×10^{-4}	2.00×10^{-3}

(4) 效果

① 该导电胶黏剂具有较好的粘接性能和较低的电阻值，是结构

型导电胶。主要供铜、铝、镀金、镀银等微波元器件、受力结构件的粘接，亦可作其他导电器件的密封、修复等使用。可代替部分材料的焊接或铆接。

② 该导电胶黏剂固化温度为120℃，随固化温度降低，体积电阻率升高，剪切强度变低。在对电性能要求不高时，也可选择在100℃下固化。

③ 该导电胶黏剂兼具室温下初凝胶、加温再固化的特性。操作期长，可满足复杂零件对操作期的要求。黏度较小，可用于灌缝导电粘接。

5.1.11 CLD-20 结构型导电环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂改性物	100	促进剂	2
混合固化剂	10～18	电解银粉	200～400

适用期：48h。固化条件：120℃/3h。

(2) 制备方法　按照配方称量，投入反应釜或高速混合机中，在一定温度下反应混合一段时间，待充分混合均匀后便可出料包装备用。

(3) 性能　主要技术指标如下。

① 强度：剪切强度≥20.0MPa；90°剥离强度≥50.0N/cm。

② 导电性：体积电阻≤$10^{-3}\Omega \cdot cm$。

③ 固化温度，低于150℃。

④ 工艺性：黏度适中，较长的适用期，易于涂覆施工，不流挂，无气泡，腔体中的粘接缝形成自然，与机加工形成的相近等。

CLD-20 导电胶黏剂的基本性能见表5-21。

表 5-21　CLD-20 导电胶黏剂的基本性能

基本性能	测试数据					平均值
剪切强度/MPa	26.9	27.0	26.6	31.3	27.8	27.9
90°剥离强度/(N/cm)	57.0	55.0	62.0	58.0	64.0	59.0
体积电阻率/$\times10^{-4}\Omega \cdot cm$	8.7	5.7	4.8	3.8	5.7	5.7

由表5-21可以看出，CLD-20导电胶黏剂在机械强度、电导率等方面性能良好，基本满足人们的要求。

其他性能见表5-22～表5-24。

表5-22 两部面阵天线粘接强度

类别	剪切强度/MPa					平均值	90°剥离强度/(N/cm)					平均值
Ⅰ	30.1	29.0	28.7	26.0	26.7	28.1	55.0	70.0	50.0	70.0	70.0	63.0
Ⅱ	29.3	28.0	30.0	28.1	33.1	29.7	60.0	55.0	57.6	62.5	57.9	58.6

表5-23 三部面阵天线粘接试验结果

类别	剪切强度/MPa					平均值/MPa
Ⅰ	25.1	24.1	27.5	27.4	26.1	26.0
Ⅱ	24.6	25.3	24.9	23.1	24.8	24.5
Ⅲ	24.1	26.5	25.2	24.4	28.0	25.6

表5-24 CLD-20导电胶黏剂环境试验结果（平均值）

项 目	体积电阻/Ω·cm	剪切强度/MPa	90°剥离强度/(N/cm)
高温试验后	6.18×10^{-4}	24.3	56.0
低温试验后	5.49×10^{-4}	24.3	62.3
温度冲击试验后	5.62×10^{-4}	24.0	61.2
湿热试验后	7.99×10^{-4}	24.2	52.0
盐雾试验后	7.27×10^{-4}	23.6	55.5

5.1.12 高性能非银导电环氧胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	铜粉(经特殊处理)	170
固化剂	13	其他助剂	适量
促进剂	1.0		

（2）制备方法　按照配方称量，投入混合机中，在一定温度下混合一段时间，待混合均匀后，便可出料，包装备用。

（3）性能　见表5-25～表5-31。

表 5-25 电阻率测试　　单位：$\times10^{-3}\Omega\cdot cm$

测试结果					平均值
1.7	4.6	2.4	3.0	2.5	2.8

表 5-26 拉伸剪切强度测试　　单位：MPa

测试结果					平均值
29.5	28.0	26.8	28.1	25.9	27.7

表 5-27 不均匀扯离强度测试　　单位：N/cm

测试结果					平均值
487	458	457	453	493	469

表 5-28 剥离强度测试　　单位：N/cm

测 试 结 果			平均值
89	98	96	94

表 5-29 交变温热和热老化测试结果

项目	电阻率/$\times10^{-2}\Omega\cdot cm$				剪切强度/MPa			
	初始	2d	5d	10d	初始	2d	5d	10d
交变湿热	0.21	1.10	1.40	2.70	30.3	26.5	24.5	23.3
热老化	0.22	0.17	0.23	0.33	30.3	25.5	25.2	25.4

表 5-30 室温拉伸强度

试　样	拉力/kN	强度/MPa	测试后试样状态
铜-钕铁硼-铜	3.75	33.2	
	3.70	23.9	
	3.15	27.8	
铜-钕铁硼-铝	2.95	26.1	在铜胶接面破坏
	3.70	32.7	在铝胶接面破坏
	4.20	37.2	在铝胶接面破坏
铝-钕铁硼-铝	3.40	30.1	
	3.20	28.3	
	3.40	30.1	

表 5-31 热老化后的拉伸强度

试　样	拉力/kN	强度/MPa	测试后试样状态
铜-钕铁硼-铜	1.15 1.63 1.36	10.1 14.4 12.0	铜面光亮无胶层，铜面光亮，边缘有极少量胶
铜-钕铁硼-铝	1.32 1.42 0.85	11.7 12.6 7.5	铜面光亮，边缘有极少量胶，铜面光亮无胶层
铜-钕铁硼-铝	3.11 2.26 2.87	27.5 20.0 25.6	铝面、钕铁硼面均有胶层

注：凡有铜件的试样均断于铜胶接面。

5.1.13 炭粉改性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	70	偶联剂(KH-550)	2.0
环氧树脂(E-44)	30	T31固化剂	25
聚硫橡胶(JLY-121)	20	其他助剂	适量
炭粉	70		

(2) 制备方法　按配方称量，投入混合机中，在一定的温度下高速混合一段时间，待混合均匀后，便可出料包装备用。

(3) 性能　见表5-32。

表 5-32 炭粉导电胶的电阻率

性　能	用量/质量份				
	50	60	70	80	100
电阻值 $R_x/\times10^3\Omega$	77.78	41.00～70.70	1.51～2.21	9.00～9.87	11.53～12.00
胶膜厚度 δ/mm	0.57	0.42～0.69	0.73～0.87	0.80～1.06	0.99～1.03
电阻率 $\rho_x/\times10^3\Omega\cdot cm$	2.77	1.08～3.05	0.07～0.12	0.45～0.65	0.74
$\bar{\rho}/\times10^3\Omega\cdot cm$	2.77	2.06	0.10	0.55	0.74

(4) 效果　在环氧树脂中加入聚硫橡胶增韧剂20份后，其拉伸剪切强度可达15.82MPa。炭粉作为导电填料单独加入环氧胶中，在加入70份炭粉时，电阻率最低，为$0.01\times10^3\Omega\cdot cm$，导电性最好。

5.1.14 石墨/环氧导电胶黏剂

(1) 原材料与配方(单位:质量份)

环氧树脂(E-51)	70	T31固化剂	25
环氧树脂(E-44)	30	偶联剂(KH-550)	2.0
聚硫橡胶(JLY-121)	20	其他助剂	适量
石墨	60		

(2) 制备方法 按配方称量,投入高速搅拌器中混合,经一段时间混合均匀后,便可出料,包装备用。

(3) 性能 见表5-33。

表5-33 石墨导电胶的电阻率

性能	用量/质量份				
	40	50	60	70	80
电阻值 $R_x/\times10^3\Omega$	21.98	7.03～14.63	5.01	4.61～11.00	12.44～38.04
胶膜厚度 δ/mm	0.18	0.21～0.32	0.16	0.18～0.23	0.22～0.23
电阻率 $\rho_x/\times10^3\Omega\cdot cm$	0.25	0.14～0.19	0.05	0.05～0.16	0.18～0.52
$\bar{\rho}/\times10^3\Omega\cdot cm$	0.80	0.17	0.05	0.11	0.35

(4) 效果

① 在环氧树脂中加入DBP和液体JLY-121两种增韧剂,经比较加入JLY-121的环氧胶,其拉伸剪切强度明显比加入DBP的高。在JLY-121加到20份时,拉伸剪切强度达最大值为15.82MPa。

② 石墨作为导电填料单独加入环氧胶中,一般在60份时,表现为导电性最好,电阻率为$0.05\times10^3\Omega\cdot cm$。

5.1.15 导电微球/环氧导电胶膜

(1) 原材料与配方(单位:质量份)

环氧丙烯酸树脂	100	丙烯酸酯橡胶	20～30
聚合物导电微球(5μm)	200	其他助剂	适量
固化剂	20		

(2) 制备方法

① 丙烯酸酯橡胶的制备 在装有电动搅拌器、回流冷凝管、温

度计及恒压滴液漏斗的四口烧瓶中，加入复合乳化剂、适量去离子水和部分单体2-EHA、MMA、AN、HEMA，充分搅拌均匀，得预乳化液。向预乳化液中滴加1/3的引发剂溶液并加热至80～85℃，待乳液出现蓝光时，开始滴加剩余的单体和引发剂溶液，3h内滴完，然后保温1h，降至室温，调节pH值为7～8，制得共聚胶乳。向胶乳中加入电解质凝聚，洗涤、脱水、干燥，得到丙烯酸酯橡胶。

② 可交联预聚物的制备

a. 环氧丙烯酸树脂的合成　将环氧树脂、阻聚剂按计量比加入到装有电动搅拌器、回流冷凝管、温度计和滴液漏斗的四口烧瓶中，开启搅拌，通少量N_2保护，加热至80℃，开始滴加一定量的AA和催化剂的混合液，调节滴加速率，1h内滴完，然后升温至90～110℃，反应过程中不断检测酸值，直到酸值<5mg KOH/g时停止反应，降温出料，得到环氧丙烯酸树脂。

b. 可交联预聚物的合成　将上述合成的环氧丙烯酸树脂搅拌加热至80℃，按计量比滴加自制的羧基化聚丙烯酸酯溶液，3h内滴完，然后升温至90～110℃，反应过程中每隔一段时间检测酸值1次，当酸值接近理论酸值时停止反应，降温出料，即得可交联预聚物。

③ ACF的制备　将丙烯酸酯橡胶和可交联预聚物各自配制成一定浓度的溶液，加入一定计量的固化剂、偶联剂、增黏剂和Au/Ni聚合物导电微球，均匀分散后，在SC-1型匀胶机上甩制成膜，处理后制成长10mm、宽2mm、厚20～30μm的ACF。

(3) 性能　ACF的性能比较见表5-34。

表5-34　ACF的性能比较

性能测试	自制ACF（室温贮存）/月			（索尼公司）市售ACF（室温贮存）/月		
	1	3	6	1	3	6
剥离强度/(N/cm)	20.46	18.54	16.62	12.85	—	—
接触电阻/Ω	≤20	≤20	≤20	≤20	—	—
绝缘电阻/Ω	≥10^8	≥10^8	≥10^8	≥10^8	—	—

ACF在室温贮存6个月后，仍能满足对TCP-ITO玻璃的连接要

求（剥离强度要求10N/cm），就贮存稳定性和预压时无需加热而言，比市售的ACF需低温贮存（−10～5℃未开封贮存6个月，−10～5℃开封贮存1个月）、预压时需加热（80℃），性能优越。

5.1.16 屏蔽方舱用环氧导电胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：质量份）

E-44环氧树脂	100	胺类固化剂	10～35
聚醚等增韧稀释剂	20～30	偶联剂	5～7
银粉(不同用途,含量不同)	260～500	溶剂	适量

其中偶联剂为含有氨基的硅氧烷，固化剂为脂肪胺。适用期为2～4h。固化条件是常温（20～30)℃/(24～48)h。

（2）制备方法　配制时各组分要称量准确。此外，导电胶黏剂不同于一般胶黏剂，它本身稠而不黏，不容易搅拌均匀。搅拌时速率应放慢，时间延长，通过长时间的剪切作用力，使得胶黏剂由稠而不黏变成黏而不稠，以达到使用要求。

（3）性能　见表5-35。

表5-35　导电胶黏剂材料屏蔽性能测试结果

频率/Hz	位置	实测屏蔽性能/dB		
		1#	2#	3#
10k	水平	46.80	72.00	78.3
10k	垂直	47.00	71.10	78.00
100k	水平	51.90	74.10	78.90
100k	垂直	52.00	73.00	75.20
200M	水平	68.42	106.32	105.42
1G	水平	74.51	107.11	106.11
18G	水平	56.12	96.82	98.52

（4）效果

① 在低频段，屏蔽效能钢-钢试件优于Al-Al试件；在中高频段，两者相当。

② 全频段，导电胶黏剂屏蔽效能明显优于绝缘胶黏剂；随着频率的增大，屏蔽效能绝对差值越来越大。

③环氧-银粉型导电胶，粘接密封性好，电磁屏蔽效果优良，适用期较长，已成功用于屏蔽方舱的粘接密封。

5.1.17 铜粉/环氧导电胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	AR添加剂	30
蜜胺-脲醛树脂(MF)	40	其他助剂	适量
300目铜粉	250		

(2) 制备方法　将树脂溶解成黏稠的溶液，按比例将铜粉与树脂溶液在玛瑙研钵中进行充分研磨混合成胶。

(3) 性能与效果　见表5-36。

表5-36　不同固化温度对固化时间的影响

固化温度/℃	60	80	100	130	150	170
固化时间/h	12	3	1.5	0.75	0.5	0.33

在同一配比条件下，随着固化温度的升高，固化时间减少。但从样品固化后的表观以及内部结构上看，温度过高，导电胶表面出现小气泡，不平整，整个内部结构疏松，影响体积电阻率。确定固化温度为100℃。

研制的铜粉导电胶，体积电阻率 $\rho_v \leqslant 3.6\times10^{-3}\Omega\cdot cm$，固化温度100℃。按试验设计要求，该导电胶黏剂工艺性能良好，且性能稳定，经济效益和社会效益显著，能满足多种电子产品生产工艺条件的要求。

5.1.18 254-23汽固化铜粉环氧导电胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A组分

环氧树脂	100	铜粉(800目)	250
抗氧剂	1～2		

B组分

816缩胺固化剂	10～20	其他助剂	适量
还原剂	1～1.5		

(2) 制备方法　按配方量在反应釜内加入环氧树脂、稀释剂、抗氧剂和铜粉，在适当的温度下反应混合一段时间，便可出料包装备用，即为A组分。

A组分与B组分配比为6∶2.4。

按配比将各组分混合均匀后，停留1～2min，再反复搅拌成细腻状，便可施工，此胶适用期为20min。

固化条件：接触压力、10～20℃，24h。

(3) 性能　见表5-37～表5-41。

表5-37　配比对导电胶黏剂性能的影响

甲∶乙(质量比)	体积电阻率/$\times10^{-3}\Omega\cdot cm$	剪切强度(铝-铝)/MPa
6∶2.0	3.9	7.0
6∶2.4	2.3	12.3
6∶2.8	3.1	11.7
6∶3.2	4.0	8.8

注：固化条件为16℃、24h。

表5-38　水浸对导电胶黏剂体积电阻率的影响

单位：$\times10^{-3}\Omega\cdot cm$

甲∶乙(质量比)	水浸时间/h						
	原始	48	168	336	408	504	1008
6∶2.0	3.5*	5.0	5.9	6.4	6.7	7.4	8.7
6∶2.4	2.3	2.5	3.4	3.5	3.4	3.3	3.8
6∶2.8	2.9*	4.3	4.8	4.6	5.7	6.4	8.3
6∶3.2	4.0	4.6	6.5	7.4	8.0	8.6	9.1

注：固化条件为12～16℃、24h。试样与表5-31非同一批，故数据略有不同。

表5-39　酸碱对导电性的影响　单位：Ω

介　质	pH	测试时间/h				
		原始	3	8	24	480
盐酸水溶液	1	0.8	8000	20000	26000	16000
硫酸水溶液	1	0.7	5500	8000	8000	9000
氢氧化钠水溶液	14	0.6	7000	20000	40000	40000

注：表中的电阻为每平方厘米的表面接触电阻。胶以甲∶乙＝6∶2.4（以下相同）的配比涂在玻璃片上，胶膜厚50μm。固化条件为14～18℃、24h。测量时，不加引线，用试电笔直接测量。

表 5-40 介质对导电性能的影响

介质	pH	浸泡时间/h	体积电阻率/$\times10^{-3}\Omega\cdot cm$	剪切强度(铝-铝)/MPa
无水乙醇	5	168	2.4	12.3
盐酸	1	168	3.4	0.7
沸水	7	168	3.6	8.3
自来水	7	168	2.2	12.0

注：固化条件为 16～18℃、24h。

表 5-41 适用期试验

适用期/min	体积电阻率/$\times10^{-3}\Omega\cdot cm$	剪切强度(铝-铝)/MPa
6	2.4	13.7
15	2.1	13.7
30	2.6	13.7

注：配胶量 8.4g，工作温度 16℃，经 16～18℃固化 24h 后测定性能。

（4）效果　该胶可在 10～20℃温度下固化，工艺简单，性能稳定，拓宽了导电胶黏剂在自然环境中的使用温度范围。

5.1.19 乙炔炭黑/丁腈/环氧导电胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：g）

E-44 环氧树脂	100	间苯二胺	13
液体丁腈-40	20	间苯二酚	1
银粉	25	乙炔炭黑(99%)	5

（2）制备方法　按配方的量称好各种组分，置于干净的容器中，加热到 70℃左右，待间苯二胺全部熔化后，搅拌均匀即可使用。

（3）使用方法　该胶黏剂用于金属导热与散热件的粘接。粘接时，将被粘物件脱脂除油，干燥后，两面涂胶，合拢后加压 0.196MPa，85℃，固化 2h，升温至 150℃固化 4h，或室温固化 24h，再升温至 150℃，固化 4h。

5.1.20 铝粉/丁腈/环氧导电胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：g）

E-51 环氧树脂	100	三乙醇胺	15
液体丁腈橡胶	15	铝粉	150

(2) 制备方法 按配方称量各组分，置于干净的容器中，搅拌均匀即可使用。

(3) 使用方法 该胶用于金属导热与散热件的粘接，粘接时，清除被粘件表面的油脂，干燥后，进行两面涂胶，合拢后于 100℃固化 2h 即可。

粘接铝合金的室温剪切强度＞14.71MPa，热导率为 0.5W/(cm·℃)。

5.1.21 环氧导电胶黏剂系列配方

(1) 可作石墨电极的环氧导电胶黏剂配方（单位：质量份）

A 组分

环氧树脂(E-44)	100	邻苯二甲酸二烯丙酯	10
环氧树脂(D-17)	30		

B 组分

咪唑乙醇溶液(33%)	15	其他助剂	适量
电解银粉(300 目)	200		

A 组分∶B 组分＝14∶60。

(2) 可代替焊接材料的导电环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	己二胺/乙醇胺固化剂	10～15
邻苯二甲酸二丁酯	10	环氧银粉(300 目)	200～300
环氧树脂(B-63)	10～20	其他助剂	适量

(3) 银焊用导电环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	稀释剂	10
环氧树脂(W-95)	20	2-乙基-4-甲基咪唑	2.0
聚乙烯醇缩丁醛	5～10	银粉(200 目)	300
羟基丁腈橡胶	10	其他助剂	适量

(4) 印刷电路粘接用导电环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	银粉(200 目)	200～260
三乙醇胺	10～20	其他助剂	适量

(5) 超细导线粘接用导电环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	银粉	200
丙酮	20～30	其他助剂	适量
三乙烯四胺	15		

(6) 导电、导热环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	间苯二酚	1～2
液体丁腈橡胶	20	炭黑	5.0
银粉(300目)	20～40	其他助剂	适量
间苯二胺	10～15		

(7) 铜粉改性导电环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	铜粉(600目)	30～70
聚酰胺(650)	50～80	其他助剂	适量

(8) 银粉改性导电环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	间苯二胺	20
液体丁腈橡胶	10	银粉(300目)	200
稀释剂	15	其他助剂	适量
2-乙基-4-甲基咪唑	1～2		

(9) 环氧导电胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	40	双氰胺	7.0
银粉(300目)	60	其他助剂	适量
乙酸乙烯酯/环氧氯丙烷溶液	500		

(10) 耐候性耐介质性导电环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	2-乙基-4-甲基咪唑	3.0
环氧树脂(W-95)	40	间苯二胺	2.0
液体羧基丁腈橡胶	10～20	还原银粉(300目)	80
聚乙烯醇缩丁醛	5～10	偶联剂(KH-560)	2.0
稀释剂	10	其他助剂	适量

(11) 常用导电环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	银粉(300目)	200～300
三乙醇胺	20	其他助剂	适量

(12) 通用型导电环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	银粉	200
双氰胺	4～10	其他助剂	适量
乙二胺	10～20		

(13) 抗震耐老化抗辐射性导电环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	间苯二酚	1～2
液体丁腈橡胶	10～20	乙炔炭黑	15～20
银粉(300 目)	20～40	其他助剂	适量
间苯二胺	20		

(14) 高强度导电环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	40	银粉(300 目)	80
尼龙树脂	60	乙炔炭黑	10
液体丁腈橡胶	10～20	溶剂	适量
双氰胺	200		

(15) 通用型导电环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	固化剂	20～25
银粉(300 目)	200	其他助剂	适量
炭黑	50		

(16) 耐冲击高弹性导电环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	银粉(300 目)	50
聚氨酯弹性体	40	固化剂	20
乙炔炭黑	100	其他助剂	适量

(17) 耐高温导电环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(R-71)	200	乙炔炭黑	80
顺丁烯二酸酐	70	银粉(300 目)	30
乙二胺	2～5	其他助剂	适量

(18) 电子元器件粘接用导电环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	银粉(300 目)	100
液体聚硫橡胶	50	其他助剂	适量
三乙烯四胺	10		

(19) 小型电路粘接装配用导电环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	银粉(300 目)	50～80
丙烯基甘油醚	10～20	乙炔炭黑	10～20
液体聚硫橡胶	10～20	其他助剂	适量
2,4,6-苯三酚	10		

(20) 电视机高频头用导电胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	邻苯二甲酸酐	15

顺丁烯二酸酐	15	三乙醇胺	适量
银粉(300目)	30	其他助剂	适量
石英粉(200目)	150～200		

5.2 导磁环氧胶黏剂

5.2.1 简介

磁性元件是由磁性材料制成的。黏合剂在磁性材料中主要作为磁介质中的介质材料。其作用有两点：黏结和绝缘。黏结是将粉状铁氧体黏结成型；绝缘是将铁粉颗粒互相隔离，在交变磁场作用下，尤其是在高频磁场作用下，减少磁介质的涡流损耗，提高品质因数。通常以某些高分子材料加入粉状铁氧体作为黏结剂，如聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯和醇溶性酚醛树脂等。

此外，铁氧体器件的黏合所用的磁性黏合胶液，则是在普通黏合剂中加入磁性填料——羰基铁粉，使固化胶层具有磁性。主要用于磁性原件的黏合密封。如变压器、线圈的铁芯、小型磁性天线以及数字磁带机磁头（铁镍铌坡莫合金片）的制造是关键工艺之一，除需要精密加工、精密装配工艺之外，则必须采用导磁胶的黏合与密封工艺。磁头的黏合要求黏合牢固、耐磨、应力小、电阻率高，对温度变化所引起的变化不敏感。

5.2.2 导磁胶黏剂典型的配方与性能

(1) 配方一（单位：质量份）

618环氧树脂	100	三乙醇胺	15
液体丁腈	15	羰基铁粉	200～300

固化条件：压力0.2MPa、85℃下固化2h，再于30～40min内升至150℃固化4h；或常温放置过夜，再于150℃固化4h。

性能：剪切强度（硅钢）>18MPa，导磁性良好。

(2) 配方二（单位：g，下同）

E-44环氧树脂	100	间苯二胺	15
邻苯二甲酸二丁酯	10	导磁铁粉	250

制备方法：按配方量称好各种组分的量，置于干净的容器中，加热到70℃左右，待间苯二胺全部熔化后，搅拌均匀即可。

使用方法：该胶黏剂用于收音机磁棒修复粘接。粘接时，被粘物两面涂胶，合拢后，在室温下放置24h后，于130～140℃，2h固化。

(3) 配方三

E-51环氧树脂	100	导磁铁粉	400
顺丁烯二酸酐	24		

制备方法：将各组分按配方量称重，放入干净的容器中，然后加热到70～80℃，搅拌均匀即可使用。

使用方法：该胶用于变压器铁芯的粘接。粘接时，将被粘物两面涂胶，合拢后放置2h，然后于130～140℃，5～6h固化。

(4) 配方四

E-51环氧树脂	100	三乙醇胺	15
液体丁腈-40	15	导磁铁粉	200～350

制备方法：按配方的量称好各组分，置于干净的容器中，搅拌均匀即可使用。

使用方法：该胶黏剂用于粘接导磁件。粘接时，将被粘件两面涂胶，合拢后，放置1h，而后于100℃，2h固化。

5.3 环氧光学胶黏剂

5.3.1 环氧光敏胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：g）

① 光敏树脂配方

E-51环氧树脂	50	*N*,*N*-二甲基苄胺	1
丙烯酸树脂	18.5	对苯二酚	0.15

② 光敏胶黏剂配方

光敏树脂	50	丙烯酸丁酯	5.2
光敏引发剂	4	PTTA	1.79
对苯二酚	0.14	邻苯二甲酸二丁酯	0.6
甲基丙烯酸-*β*-羟基乙酯	17.6	KH-550	0.8

（2）制备方法

① 光敏树脂的制备　在装有滴液漏斗、回流冷凝管、温度计、搅拌器等的250mL三口瓶中，先加入50g的E-51树脂并且预热至60℃，加入由18.5g丙烯酸、1g *N*,*N*-二甲基苄胺、0.15g对苯二酚组成的反应组分，缓慢升温至115～120℃，并且反应30min。然后在30min内慢慢滴入剩余的反应组分，继续反应1h左右，当酸值小于5mg KOH/g时终止反应。自然降温至70℃并且趁热倒出反应液即可得到光敏树脂。

② 光敏胶黏剂的制备　把0.14g对苯二酚溶于17.6g甲基丙烯酸-*β*-羟基乙酯、5.2g丙烯酸丁酯中，然后依次加1.79g的PTTA、0.6g邻苯二甲酸二丁酯、0.8g的KH-550等。该混合液与在40℃下已经预热数分钟的50g光敏树脂在温水浴中均匀混合。将此均匀混合物与4g的GY-1光敏引发剂充分搅匀得到UV固化光敏胶黏剂。

③ 光敏胶黏剂的UV照射固化　光敏胶在$\lambda=365$nm的一个400W的高压水银灯和$\lambda=250$nm的两支20W医用杀菌灯管下固化。光照射距离是12cm。

（3）性能

① 光敏胶黏剂的光敏性强，可以在几秒钟内完成透明素材的粘接，而且表面固化和深度固化性能较好。

② 光敏胶黏剂的粘接性能好，对玻璃和金属的粘接强度高。有较好的抗老化性、耐腐蚀性和耐热性能。抗湿性也较好，足以满足使用要求。

③ 光敏胶黏剂的贮存稳定性较好，适合应用。

④ 光敏胶黏剂的各项性能已满足LCD的制作要求，与进口LCD专用光敏胶相比性能相差不大，其中黏度相对较小，使用更方便。

（4）应用　在LCD的制作过程中，用于显示板液晶盒的液晶注入口密封及TN-LCD的信息导通金属引线的固定。

5.3.2 自由基-阳离子型紫外光固化环氧胶黏剂

（1）原材料与配方　见表5-42。

表 5-42 自由基-阳离子型紫外光固化环氧胶黏剂配方及性能

单位：质量份

组分名称及性能测试数据			配方编号					
			1	2	3	4	5	6
低聚物	环氧树脂	双酚 A 环氧树脂(E-51)	100	100	100	100	100	100
	催化剂	*N*,*N*-二甲基苄胺	0.5	3	5	0.5	3	5
	阻聚剂	对羟基苯甲醚	0.5	2	4	0.5	2	4
	甲基丙烯酸		21.9	17.5	31	17.5	21.9	31
稀释剂	单官能团稀释剂	丙烯酸丁酯	40	20	80	20	10	40
		丙烯酸乙酯	—	—	—	20	10	40
自由基光引发剂	安息香二甲醚(俗称 BDK)		2	3	2.5	1	1	1.5
	苯乙酮衍生物(UV1173,2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮)		—	—	—	1	2	1
阳离子光引发剂	4,4′-二甲基二苯基碘鎓六氟磷酸盐		1	2	3	0.5	1	2
	10-(4-联苯基)-2-异丙基噻唑酮-10-硫鎓六氟磷酸盐		—	—	—	0.5	1	1
剪切强度/MPa			1.52	1.69	1.21	1.52	1.65	1.20

组分名称及性能测试数据			配方编号					
			7	8	9	10	11	12
低聚物	环氧树脂	双酚 F 环氧树脂(CYDF-170)	100	100	100	100	100	100
	催化剂	*N*,*N*-二乙基苄胺	0.5	3	5	0.5	3	5
	阻聚剂	对苯二酚	0.5	2	4	0.5	2	4
	甲基丙烯酸		14.9	24.9	39.9	19.9	24.9	34.9
稀释剂	双官能团稀释剂	二乙二醇二丙烯酸酯	40	20	80	20	10	40
		三丙二醇二丙烯酸酯	—	—	—	20	10	40
自由基光引发剂	安息香正丁醚(无需具体，该名称即为具体物质)		2	3	2.5	1	1	1.5
	二甲氧基苯乙酮(改成二甲氧基即为具体物质)		—	—	—	1	2	1
阳离子光引发剂	4,4′-二甲基二苯基碘鎓六氟磷酸盐		1	2	3	0.5	1	2
	10-(4-联苯基)-2-异丙基噻唑酮-10-硫鎓六氟磷酸盐		—	—	—	0.5	1	1
剪切强度/MPa			1.59	1.78	1.48	1.60	1.78	1.50

续表

组分名称及性能测试数据			配方编号					
			13	14	15	16	17	18
低聚物	环氧树脂	酚醛环氧树脂(F-51)	100	100	100	100	100	100
	催化剂	*N*,*N*-二甲基苄胺	0.5	3	5	0.5	3	5
	阻聚剂	对羟基苯甲醚	0.5	2	4	0.5	2	4
	甲基丙烯酸		8.5	17.5	21.9	8.5	17.5	21.9
稀释剂	三官能团稀释剂	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	40	10	80	20	5	40
		季戊四醇三丙烯酸酯				20	5	40
自由基光引发剂	安息香乙醚(具体物质,该名称即为具体物质)		2	3	2.5	1	1	1.5
	安息香正丁醚		—	—	—	1	2	1
阳离子光引发剂	4,4′-二甲基二苯基碘鎓六氟磷酸盐		1	2	3	0.5	1	2
	10-(4-联苯基)-2-异丙基噻唑酮-10-硫鎓六氟磷酸盐		—	—	—	0.5	1	1
剪切强度/MPa			1.63	1.74	1.50	1.60	1.79	1.42

组分名称及性能测试数据			配方编号					
			19	20	21	22	23	24
低聚物	环氧树脂	二环氧化聚烯烃化合物(221)	100	100	100	100	100	100
	催化剂	*N*,*N*-二乙基苄胺	0.5	3	5	0.5	3	5
	阻聚剂	对羟基苯甲醚	0.5	2	4	0.5	2	4
	丙烯酸		20.9	26.1	31.3	20.9	26.1	31.3
稀释剂	单官能团稀释剂	丙烯酸甲酯	20	5	40	10	3	20
		N-乙烯吡烷酮	—	—	—	10	2	20
	双官能团稀释剂	二丙二醇二丙烯酸酯	20	5	40	10	2	20
		三丙二醇二丙烯酸酯	—	—	—	5	2	10
		新戊二醇二丙烯酸酯	—	—	—	5	1	10
自由基光引发剂	安息香乙醚		1	1	1.5	1	1	1
	二甲氧基苯乙酮		1	2	1	0.5	1	1
	氯化苯乙酮		—	—	—	0.5	1	0.5
阳离子光引发剂	4,4′-二甲基二苯基碘鎓六氟磷酸盐		1	2	3	0.5	1	2
	10-(4-联苯基)-2-异丙基噻唑酮-10-硫鎓六氟磷酸盐		—	—	—	0.5	1	1
剪切强度/MPa			1.75	1.67	1.51	1.78	1.72	1.53

续表

组分名称及性能测试数据			25	26	27	28	29	30
低聚物	环氧树脂	萘系环氧树脂(新环氧,无具体牌号)	100	100	100	100	100	100
	催化剂	*N*,*N*-二甲基苄胺	0.5	3	5	0.5	3	5
	阻聚剂	对苯二酚	0.5	2	4	0.5	2	4
	丙烯酸		14.7	18.4	25.7	14.7	18.4	29.4
稀释剂	单官能团稀释剂	丙烯酸甲酯	20	10	40	10	5	20
		N-乙烯吡烷酮	—	—	—	10	5	20
	三官能团稀释剂	季戊四醇三丙烯酸酯	20	10	40	10	5	20
		三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	—	—	—	10	5	20
自由基光引发剂	安息香甲醚		1	1	1.5	1	1	1
	安息香乙醚		1	2	1	0.5	1	1
	安息香正丁醚		—	—	—	0.5	1	0.5
阳离子光引发剂	4,4′-二甲基二苯基碘鎓六氟磷酸盐		1	2	3	0.5	1	2
	10-(4-联苯基)-2-异丙基噻唑酮-10-硫鎓六氟磷酸盐		—	—	—	0.5	1	1
剪切强度/MPa			1.82	1.70	1.61	1.75	1.71	1.62

组分名称及性能测试数据			31	32	33	34	35	36
低聚物	环氧树脂	脂肪族环氧树脂(D-17)	100	100	100	100	100	100
	催化剂	*N*,*N*-二乙基苄胺	0.5	3	5	0.5	3	5
	阻聚剂	对苯二酚	0.5	2	4	0.5	2	4
	丙烯酸		13.0	16.2	22.7	13.0	16.2	25.9
稀释剂	双官能团稀释剂	丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯	20	10	40	10	5	20
		乙氧基化双酚A二丙烯酸酯	—	—	—	5	5	10
		1,4-丁二醇二丙烯酸酯	—	—	—	5	5	10
	三官能团稀释剂	乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	20	5	40	10	5	20
		丙氧基化甘油三丙烯酸酯	—	—	—	10	5	20

续表

组分名称及性能测试数据		配方编号					
		31	32	33	34	35	36
自由基光引发剂	安息香乙醚	1	1	1	0.5	1	1
	安息香正丁醚	0.5	1	1	0.5	1	0.5
	二甲氧基苯乙酮	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5
	氯化苯乙酮	—	—	—	0.5	0.5	0.5
阳离子光引发剂	4,4′-二甲基二苯基碘鎓六氟磷酸盐	1	2	3	0.5	1	2
	10-(4-联苯基)-2-异丙基噻唑酮-10-硫鎓六氟磷酸盐	—	—	—	0.5	1	1
剪切强度/MPa		1.78	1.65	1.59	1.77	1.72	1.67

组分名称及性能测试数据			配方编号					
			37	38	39	40	41	42
低聚物	环氧树脂	脂环族环氧树脂(6201)	100	100	100	100	100	100
	催化剂	*N*,*N*-二甲基苄胺	0.5	3	5	0.5	3	5
	阻聚剂	对羟基苯甲醚	0.5	2	4	0.5	2	4
	丙烯酸		13.9	23.2	32.5	18.6	23.2	27.9
稀释剂	单官能团稀释剂	丙烯酸丁酯	20	5	30	10	3	20
		N-乙烯吡烷酮	—	—	—	10	2	10
	双官能团稀释剂	1,6-己二醇二丙烯酸酯	10	3	30	5	1	10
		二乙二醇二丙烯酸酯	—	—	—	2	1	10
		三乙二醇二丙烯酸酯	—	—	—	3	1	10
	三官能团稀释剂	季戊四醇三丙烯酸酯	10	2	20	5	1	10
		三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	—	—	—	5	1	10
自由基光引发剂	安息香甲醚		0.5	1	1	0.5	1	0.5
	安息香乙醚		0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5
	安息香正丁醚		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	二甲氧基苯乙酮		0.5	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5
	氯化苯乙酮		—	—	—	0.2	0.5	0.5
阳离子光引发剂	4,4′-二甲基二苯基碘鎓六氟磷酸盐		1	2	3	0.5	1	2
	10-(4-联苯基)-2-异丙基噻唑酮-10-硫鎓六氟磷酸盐		—	—	—	0.5	1	1
剪切强度/MPa			1.64	1.55	1.49	1.70	1.63	1.56

续表

组分名称及性能测试数据			配方编号					
			43	44	45	46	47	48
低聚物	环氧树脂	双酚 A 环氧树脂 E-51	100	100	—	100	100	100
		酚醛环氧树脂 F-51	—	—	100	—	—	—
	催化剂	*N*,*N*-二甲基苄胺	—	0.5	—	0.5	3	5
		N,*N*-二乙基苄胺	0.5	—	0.5	—	—	—
	阻聚剂	对羟基苯甲醚	0.5	—	0.5	0.5	2	4
		对苯二酚	—	0.5	—	—	—	—
	甲基丙烷酸		17.5	21.9	26.3	17.5	21.8	30.7
稀释剂	单官能团稀释剂	丙烯酸丁酯	20	10	16	5	1	10
		丙烯酸缩水甘油酯	15	20	12	2	1	10
		甲基丙烯酸甲酯	—	—	4	3	1	10
	双官能团稀释剂	二丙二醇二丙烯酸酯	15	16	15	10	3	20
		1,4-丁二醇二丙烯酸酯	—	—	—	10	2	10
	三官能团稀释剂	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	5	6	5	5	1	10
		季戊四醇三丙烯酸酯	—	—	—	5	1	10
自由基光引发剂	UV1173(2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮)		2	2	2	2	3	2.5
阳离子光引发剂	4,4′-二甲基二苯基碘鎓六氟磷酸盐		1	—	1.2	0.5	1	2
	10-(4-联苯基)-2-异丙基噻唑酮-10-硫鎓六氟磷酸盐		—	1	—	0.5	1	1
剪切强度/MPa			1.85	1.72	1.76	1.75	1.71	1.65

(2) 制备方法

① 制备含有自由基固化基团和阳离子固化基团的低聚物　其方法为：将 100 份双酚 A 环氧树脂 E-51 加入三口烧瓶中，搅拌加热至 100℃；搅拌下将与环氧树脂质量比为 0.5%的 *N*,*N*-二甲基苄胺和与环氧树脂质量比为 0.5%的对羟基苯甲醚溶于适量的甲基丙烯酸中；搅拌下采用滴加的方式或倒入的方式将上述溶有催化剂、阻聚剂的甲基丙烯酸的混合液加入到上述环氧树脂中，控制双酚 A 环

氧树脂E-51 与甲基丙烯酸的质量比为 100∶21.9，搅拌反应，用 0.1mol/L 的氢氧化钠滴定，计算体系的酸值和反应过程中羧酸的转化率，当反应体系中的酸值小于 3mg KOH/g 时，即认为酯化反应完成，冷却后即为含有自由基固化基团和阳离子固化基团的低聚物，待用。

② 制备自由基-阳离子型紫外光固化胶黏剂　其方法为：将含有自由基固化基团和阳离子固化基团的低聚物、稀释剂丙烯酸丁酯、自由基光引发剂安息香甲醚和阳离子光引发剂 4,4′-二甲基二苯基碘鎓六氟磷酸盐混合均匀，即得在紫外光照射下固化的自由基-阳离子型紫外光固化胶黏剂，该胶黏剂避光保存。

(3) 性能　将上述胶黏剂涂布于玻璃基材一端上，再在该涂布层上覆盖另外一块玻璃片，在紫外光灯下照射 3s，放置 1 天后，测得剪切强度为 1.52MPa。

(4) 应用　胶黏剂应用广泛，可应用于电子工业中：液晶显示器（LCD）的封装、线圈粘接、扩音器膜粘接、导管中导线的粘接与密封、液晶显示器的粘接和膜开关的粘接等电子元器件的粘接固定。也可以在医疗器械上应用：针头等物件与注射器、过滤器、动脉仪等阀门，或多向接头与其他配件的粘接。还可以在光学扫描系统的光路中应用（激光器、透镜、反射镜及光栅等的装配）。

5.3.3 光学制品用透明弹性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A 组分

环氧树脂(E-51)	100	活性增韧剂	30
Y-70 稀释剂	20～30		

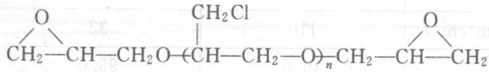
B 组分

改性固化剂	100	其他助剂	适量
固化促进剂	5.0		

(2) 制备方法

① 增韧剂的合成　活性增韧剂是一种长链线型缩水甘油醚环氧

树脂。它是以环氧氯丙烷为原料，在50～100℃之间加入酸性催化剂开环聚合1～25h，再加碱，闭环反应4～6h，然后经萃取、过滤、干燥、蒸馏、减压蒸馏等工序而制得。其结构式为：



其技术指标如下。

外观：浅黄色黏稠液体。

黏度（25℃）：5000～9000mPa·s。

环氧值：0.05～0.09当量/100g。

有机氯：≤0.02当量/100g。

无机氯：<0.001当量/100g。

② 改性固化剂的合成　在四口烧瓶中加入计量的己二胺，升温，搅拌，在70～80℃滴加带环氯基团的物质，滴加完后降至60～70℃滴加丙烯腈，滴加完毕后恒温反应1～2h，降温出料。其技术指标如下。

外观：无色或浅黄色黏稠液体。

黏度（25℃）：800～2000mPa·s。

胺值：420～530mg KOH/g。

③ 胶黏剂的配制　在配料容器内依次按配比量加入环氧树脂稀释剂、增韧剂，搅拌均匀即为组分A，其外观为无色或浅黄色透明黏稠液体，在25℃时黏度为2000～3000mPa·s。在配料容器内加入固化剂和促进剂搅拌均匀即为B组分，为无色或浅黄色黏稠液体，黏度在25℃时为800～2000mPa·s。

④ 胶黏剂的使用　在配料容器内按A∶B=100∶(40～80）的比例称取A、B两组分，搅拌均匀，排除气泡后即可进行浇注和粘接，然后按固化条件进行固化处理。本胶黏剂可室温（25℃）晾置6～8h，初步硬化后，再按40～50℃固化4～6h；也可常温固化24～48h后即可完全固化。

(3) 性能　见表5-43。

固化条件：25℃×6h，50℃×6h。

表 5-43 3个样品柔韧性指标的比较

指标	1#	2#	3#
外观	无色或浅黄透明	无色或浅黄透明	浅黄透明
伸长率/%	>100	8	1
冲击强度/($kg \cdot cm/cm^2$)	110	32	18
弯曲强度/MPa	40.0	95.0	140.0

从表5-43可知，1#样品（用于激光防伪商标之用）具有很好的冲击强度和弯曲强度以及伸长率，其柔弹性远远高于2#、3#样品，制成商标样品可弯曲180°不脆裂且很快恢复原样。

5.3.4 光学环氧胶黏剂1（SHE-105）

（1）原材料与配方（单位：质量份）

A组分

环氧树脂(E-51)	100	丙烯酸甲酯	30

B组分

对苯二酚	1.0	其他助剂	适量
固化剂	20		

（2）制备方法　A组分：按配方称量投入反应釜中，在一定温度下反应充分，便得到A组分。

A组分∶B组分=3∶1，在调胶机中混合均匀便可使用。

固化条件：室温/3h。

（3）性能　SEH-105胶黏剂是一种较为理想的新型光学胶黏剂，该胶可分A、B两组分。

A组分：外观呈浅黄色透明液体，黏度为400～700s，折射率n_D^{20}为1.45～1.56。

B组分：外观为浅黄色至深黄色透明液体，黏度为600～1200s，折射率n_D^{20}为1.40～1.54。

SEH-105胶黏剂透光率>90%。

（4）效果　SEH-105胶黏剂具有毒性小、光学性能良好、黏度低、粘接强度高、耐老化性好等特点，完全可以代替GHJ-1（661）等环氧类胶黏剂。该胶黏剂既可作为光学胶黏剂，用于光学玻璃件和

光学玻璃件的胶合；也可作为结构胶黏剂，用于光学玻璃和金属件之间的胶合；还可用于金属件与金属件的胶合。既可作为民品用胶，又可作为军品用胶，做到一胶多用。

5.3.5 光学环氧胶黏剂 2

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

树脂成分（甲组分）：

环氧树脂	97	KH-560	3

固化剂成分（乙组分）：

混合固化剂①	50

① H-1 和 230 按等摩尔比的混合物，此配方简称“GJJ 82-1”。

(2) 制备方法　按配方称量，将环氧树脂与偶联剂集中混合均匀，调至合适黏度，包装备用。粘接时，再将其与固化剂按比例混合均匀即可使用。

(3) 性能

① GJJ 82-1 的性状（代表值）

性状	甲组分	乙组分
外观	无色透明黏稠液	淡色透明液
黏度(25℃)/mPa·s	5700	420
配胶比(甲/乙)	100/50(质量比)	
混合黏度(25℃)/mPa·s	1800～2000	
适用期(25℃,3g)/h	1.5	
凝胶时间(25℃,3g)/h	4	

② 力学性能和热性能　GJJ 82-1 固化物的力学性能及热性能的代表值如下。

弯曲强度(室温)/MPa	62.7	T_g/℃	47
冲击强度(无缺口)/(kJ/m^2)	47	热膨胀系数	7.2×10^{-5}
布氏硬度(HB)	15	(0～40℃)/℃$^{-1}$	

③ 粘接性能　GJJ 82-1 对各种金属材料的粘接力较高，剪切强度代表值如下（固化条件：室温/7d）。

被粘材料	剪切强度(室温)/MPa	被粘材料	剪切强度(室温)/MPa
铝合金	16.4	45$^{\#}$钢	21.4

被粘材料	剪切强度(室温)/MPa
紫铜	14.5

GJJ 82-1 的粘接性能与固化条件有关，结果见表 5-44。

表 5-44 固化条件对粘接强度的影响

固化条件	剪切强度(Al-Al)/MPa	固化条件	剪切强度(Al-Al)/MPa
室温/1d	14.4	室温/1d+60℃/5h	20.2
室温/7d	16.4	室温/1d+80℃/3h	22.1
室温/1d+45℃/12h	17.9		

从表 5-44 所示结果可见，这种胶黏剂在室温下固化 1d 就有较高的使用强度，可转下道工序加工，缩短生产周期，适当地加热固化有利于粘接强度的提高。

5.3.6 光学环氧胶黏剂 3

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A 组分			
环氧树脂 E-44	100	309 不饱和聚酯	5.0
液体端羧基丁腈橡胶(CTBN)	10		
B 组分			
二甲氨基丙胺甲醛聚合物	10	其他助剂	适量
β-氨基丙基二乙氰基硅烷	2.0		

A 组分：B 组分＝20：1。

(2) 制备方法　按照配方 A、B 组分分别称量，分别在混合机中将各物料混合均匀，并分别存放。待使用时，再将两组分按比例混合均匀后便可使用。

(3) 性能　配制后的基本性能：室温放置 36h，然后再经 50℃、4h 可使之固化。胶层耐油性和耐溶剂性能好，粘接强度高，固化后的室温剪切强度为 18.7MPa，室温下剥离强度为 5.6kN/m，综合性能良好，基本可以满足光学仪器的粘接强度要求。

(4) 效果　目前使用较多的是低分子双酚 A 型环氧树脂配制的环氧树脂胶黏剂，但其不足之处是固化后胶层脆性大，抗冲击强度低，容易产生胶接应力，这些都是高精度光学仪器在装配的过程中应

尽量避免的情况，为了改善其使用性能，一般添加活性增韧材料进行改性，选用的增韧剂主要是低分子量带有端羧基的丁腈聚合物（CT-BN），在环氧树脂的结构上，嵌上丁腈共聚物的柔性链段，从而起到增韧的作用，增韧后胶黏剂主要表现在粘接强度高和韧性好等方面。为了提高粘接结构件的稳定性和可靠性，选用了中温固化和耐热性好的二甲氨基丙胺甲醛聚合物作为固化剂，同时为了有效地提高粘接强度，可以通过选用偶联剂，使得其一端能与金属表面形成化学键；另一端则与环氧树脂发生化学反应，参与固化，选用的为γ-氨基丙基三乙氧基硅烷作为偶联剂。

此胶性能良好，可满足光学仪器的性能要求。

5.4 阻燃环氧胶黏剂

5.4.1 阻燃环氧建筑胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：质量份）

A组分

环氧树脂(E-44)	100	聚磷酸铵	10
聚氨酯预聚体	20～30	其他助剂	适量
可膨胀石墨(EG)	30		

B组分

低分子聚酰胺(651)	5.0	DMP-30 促进剂	1～2
T31	1.2	纳米 SiO_2	3～4

（2）制备方法　将一定比例的环氧树脂/聚氨酯预聚体，放入90℃的反应器中搅拌，并滴入反应促进剂，反应2.5h。然后加入一定比例协效阻燃剂搅拌半小时后，再加入一定量纳米 SiO_2 搅拌，并采用超声波分散一段时间，制得A组分。将固化剂低分子聚酰胺(651）和T-31在常温下按一定比例混合，并滴入DMP-30混合均匀，制得B组分。将所得A组分与B组分充分混合，待用。

（3）性能与效果

① 采用聚氨酯增韧环氧树脂获得了较好的韧性，冲击强度为

$10.29kJ/m^2$，相比纯环氧树脂（$6.29kJ/m^2$）提高了 63.4%。

② EG 与 APP 具有较好的协同阻燃作用。本胶黏剂的氧指数达到 28%，为难燃材料，具有较好的实用价值。

③ 本阻燃增韧胶黏剂剪切强度达 24.9MPa，具有较好的力学性能，且工艺简单、无毒、环保，可作建筑结构胶使用。

5.4.2 阻燃型改性环氧树脂结构胶黏剂 1

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	二乙烯三胺	5.0
F-50 聚醚树脂	8～12	其他助剂	适量
三亚乙基二胺	20		

(2) 制备方法　对改性剂改性前的试件，当固化剂为三亚乙基二胺时，按给定配比将环氧树脂与固化剂按一定比例混合后，在 60℃恒温室中固化一定时间再进行性能测试；当所用的固化剂为二乙烯三胺时，按给定配比将环氧树脂与固化剂按一定比例混合后，充分搅拌均匀，然后成型，室温固化 24h 后进行性能测试。

(3) 性能　见表 5-45 和表 5-46。

表 5-45　改性剂的加入量对环氧树脂结构胶黏剂性能的影响

性　能	F-50 加入量/g					
	0	1.5	2.5	4.0	5.3	7.5
压缩强度/MPa	126.6	114.0	103.8	91.2	84.9	78.6
剪切强度/MPa	4.1	8.4	13.6	10.49	8.2	10.7

注：固化剂为三亚乙基二胺；环氧树脂加入量 20g；固化条件为 60℃×30h；做剪切强度测试所用的铁片未做任何处理。

表 5-46　改性剂对环氧树脂结构胶黏剂抗低温性能的影响

固化剂	改性剂	常温压缩强度/MPa	−20℃压缩强度/MPa
二乙烯三胺	未加	100.7	63.7
	已加	124.3	134.5

注：固化剂的用量和固化条件均相同。

(4) 效果　用 F-50 作为一种改性剂对环氧树脂进行改性，通过大量的实验发现，当改性剂的加入量为 8%～12%时，环氧树脂固化

后的韧性和剪切强度才能达到最佳效果，此时的剪切强度比未改性前提高330%左右，同时其抗低温性能和耐热阻燃性也比未改性前有很大程度的提高。实验还发现，当F-50加入量超过20份时胶体的黏度太大，不利于工程施工。

5.4.3 阻燃改性环氧胶黏剂2

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A组分

环氧树脂(E-44)	100	阻燃剂(三聚氰胺聚磷酸酯)	30
聚氨酯预聚体	20～30	纳米 SiO_2	1～3

B组分

低分子聚酰胺(651)/T31	40	成核剂	2.0
DMP-30促进剂	1.5	其他助剂	适量

(2) 制备方法　将一定比例的聚氨酯预聚体与环氧树脂放入反应器中，90℃反应一段时间，待反应完全后，添加一定比例阻燃剂，采用JB-3型磁力搅拌器进行搅拌，反应0.5h。最后加入纳米 SiO_2，混合搅拌20min后，采用超声波分散仪分散10min，静置一段时间，制得A组分。将固化剂（低分子聚酰胺651和T-31）、固化促进剂DMP-30以及扩链剂充分混合，制得B组分。将A组分与B组分充分混合即完成配胶。

(3) 性能　胶黏剂的氧指数达到29.6%，相比纯环氧树脂的(20%)有较大幅度提高，达到难燃材料(27%)的标准。说明阻燃剂起到了阻燃作用，在一定程度上抑制了环氧树脂的燃烧，达到了预期的阻燃目的。

三聚氰胺磷酸酯在燃烧时，使聚合物表面形成泡沫状碳，阻止了热和氧向火焰传递，导致火焰熄灭。此外，膨胀碳化物黏附在燃烧的聚合物熔融区域，防止了流滴，避免了火焰蔓延现象。此碳层的形成历程符合膨胀型阻燃剂碳层形成规律：

① 在较低的温度下酸源释放出无机酸；

② 在稍高于释放酸的温度下，发生酯化反应，体系中的胺可作为酯化反应的催化剂；

③ 体系在酯化前和酯化过程中熔化；

④ 反应产生的水蒸气和由气源产生的不燃性气体使熔融体系发泡，与此同时，多元醇磷酸酯脱水碳化，形成无机物及碳残留物，且体系进一步膨胀发泡；

⑤ 体系胶化和固化，反应完全，形成多孔泡沫碳层。

(4) 效果

① 聚氨酯对环氧树脂起到良好的增韧改性效果，使其冲击强度提高了63.4%，从而制备出韧性较好的实验基体。

② 阻燃增韧胶的剪切强度为21.3MPa，氧指数达到29.6%，外观为粉白色，可以作为阻燃装饰材料使用。

5.4.4 阻燃耐热环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	三氯乙基磷酸酯	10
F1或F2改性剂	20～40	二乙烯三胺固化剂	15～20
邻苯二甲酸二丁酯	10	其他助剂	适量
磷酸三丁酯	20		

(2) 制备方法　按配方称量，加料顺序为环氧树脂+F1或F2改性剂，待反应完毕，再投入邻苯二甲酸二丁酯和阻燃剂，最后投入固化剂，待混合均匀后，便可出料使用。

(3) 性能　见表5-47～表5-49。

表5-47　增塑剂对环氧树脂阻燃性的影响

增塑剂种类	增塑剂加入量(占环氧树脂的比例)/%	熄火时间 t/s
邻苯二甲酸二丁酯	—	不熄火
磷酸三丁酯	10 15 20	9 2 离火即灭
三氯乙基磷酸酯	12.5 17.5 22.5	5 3 离火即灭
四氯化碳	15	3

表 5-48 加入改性剂对环氧树脂阻燃性的影响

改性剂的种类	改性剂加入量(占环氧树脂的比例)/%	改性方式	熄火时间 t/s
F1	12	同步改性	4～12
F1	12	顺序改性	3～5
F2	15	同步改性	3～7
F2	15	顺序改性	1～4

注：同步改性——环氧树脂＋固化剂＋改性剂充分混合后进行的反应。

表 5-49 加入改性剂后试件的表观

加入改性剂(增塑剂)的名称	恒温温度/℃	实验现象
邻苯二甲酸二丁酯	200	表面均已碳化
磷酸三丁酯	200	表面均已碳化
低分子聚酰胺	200	表面均已碳化
F1、F2 改性剂	200	表面仅有稍微的变黄,未发生碳化
	290	表面开始碳化

(4) 效果 用改性剂 F1、改性剂 F2 对环氧树脂固化物进行改性，在保证环氧树脂其他性能有所改善的前提下，对环氧树脂胶体固化物的耐热阻燃性有很大程度的改善，但要想进一步提高环氧树脂结构胶的各种性能，使其既能满足建筑工程的质量要求，又能方便简捷地进行施工，仍然是摆在研究工作者面前的一个重要课题。

5.4.5 覆铜板用阻燃环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	咪唑固化剂	5～10
端羧基液体丁腈橡胶(CTBN)	20～30	3,4-二氨基二苯砜	1～2
		其他助剂	适量
双马来酰亚胺	5～10		
四溴双酚 A 高溴代环氧树脂(EC-14)	20～30		

(2) 制备方法 在 0.5L 的三口烧瓶中加入 E-51、CTBN 和催化剂，加热搅拌，通氮气保护，在 120℃保温反应 2h 后趁热倒出，避光保存。

在配有搅拌器、回流管、温度计的 0.5L 的三口烧瓶中，按配方依次加入各种药品，开动搅拌器加热。当回流管有回流时开始计时，

保持反应 1.5～2.0h，冷却到室温倒出，加入填料和稳定剂，稀释到一定的浓度，搅拌均匀后即制备成FCCL样品用的胶黏剂。

FCCL 试样制备过程：胶黏剂涂胶到 PI 膜→预烘（80℃，10min)→覆铜→裁边→复合（120℃）→加压固化（170℃，90min)→FCCL 试样。

(3) 性能　见表 5-50 和表 5-51。

表 5-50　含溴量对试样阻燃性和剥离强度的影响

含溴量/%	自熄时间/s	剥离强度/(N/mm)	检测结果
3.2	6	1.4	不合格
6.1	140	1.3	合格
8.8	127	1.1	合格
11.1	92	0.8	不合格
13.6	82	0.5	不合格

表 5-51　双马来酰亚胺对 FCCL 的影响

双马来酰亚胺用量/%	耐熔融焊锡(308℃)	耐热性	剥离强度/(N/mm)
2	10s 不起泡不分层	不合格	1.36
4	10s 不起泡不分层	预热合格	1.32
6	30s 不起泡不分层	合格	1.21
8	30s 不起泡不分层	合格	1.18
10	30s 不起泡不分层	合格	0.78

(4) 效果　覆铜板制备用胶黏剂配方中加入 6%的双马来酰亚胺，加入含溴量为 8%的高溴代环氧树脂 EC-14，使 FCCL 在 308℃的耐锡焊热性提高，阻燃效果达到 UL 94V-0 级，同时具有较高的剥离强度和较低的吸水性，可以不经过预烘烤直接进行锡焊操作，提高了产品生产效率，降低了成本。

5.4.6　电子制品组装用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

材料	配比/质量份	材料	配比/质量份
双酚 A 型环氧树脂	8.3	促进剂	0.4
酚醛树脂	7.3	填料(SiO_2)	80.0

材料	配比/质量份	材料	配比/质量份
阻燃剂(溴化酚醛)	1.5	脱模剂	0.2
阻燃助剂(Sb_2O_3)	1.5		

(2) 制备方法　按配方要求将上述材料加入容器，搅拌混合均匀即可。

(3) 性能　该胶黏剂剥离强度高，在焊接温度（260℃）下不起泡，介电常数符合要求，对金属件无腐蚀性。

(4) 应用　主要用于电子仪器半导体等的浇注灌封。

5.4.7 低温固化阻燃环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

组分	材料	配比/质量份
甲组分	E-44 环氧树脂	100
	环氧树脂 662 活性稀释剂	10～20
	超细化 ATH 粉	170～200
	超细化 MH 粉	40～60
	MoO_3 粉	5～10
	Fe_2O_3 粉	5～10
乙组分	X-89A 环氧固化剂	10～20
	液态低分子量聚酰胺（651）	50～70
	间甲酚固化促进剂	3～5
	硅烷偶联剂 KH-550	3～5

(2) 制备方法　将环氧树脂、复合阻燃抑烟填料体系、活性稀释剂配成甲组分；固化体系与偶联剂配成乙组分。使用时按一定比例将甲乙组分混合，充分搅拌均匀。

(3) 性能

① 以环氧树脂 E-44 为黏料，改性胺类 X-89A 为固化剂，配以间甲酚固化促进剂和液态低分子量聚酰胺固化增韧剂，在−3～4℃的低温下胶黏剂经过 30h 即可以固化完全。固化物粘接强度较高，耐酸、耐碱等性能优良。

② 选用以 ATH 和 MH 为主、其他阻燃抑烟填料为辅的复合阻燃抑烟填料，并经超细化处理，使胶黏剂获得了满意的阻燃抑烟性

能。胶黏剂的其他相关性能见表5-52。

表5-52 胶黏剂的其他相关性能

性能	技术指标	性能	技术指标
耐燃性	750℃离火1s自熄，且无熔滴现象	耐碱性	10%NaOH中浸泡24h，外观无明显变化
耐水性	25℃浸泡100h，粘接强度保持率95.8%	耐油性	航空200#油浸泡24h，外观无明显变化
耐热性	100℃/100h粘接强度保持率95.0%	毒性	毒性极低，平均LD_{50}>3500mg/kg
		耐辐射	10kGy剂量辐射，无颜色变化，粘接强度达23MPa
耐酸性	20%盐酸中浸泡24h，外观无明显变化		

(4) 应用 可用于要求阻燃的各工业部门、矿山、煤矿、建筑等。

5.4.8 阻燃低温低毒环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

材料	配比/质量份	材料	配比/质量份
环氧树脂	100	超细化$Al(OH)_3$粉	240
203低分子量液态聚酰胺	40	662稀释剂(甘油环氧)	25
有机硅烷偶联剂KH-580	2.5	间甲酚固化促进剂	5
有机硅烷偶联剂KH-590	1.2	其他助剂	适量

(2) 制备方法 将环氧树脂、203低分子量液态聚酰胺、有机硅烷偶联剂KH-580、有机硅烷偶联剂KH-590、超细化ATH粉、662稀释剂（甘油环氧）、间甲酚固化促进剂混合均匀，得产品。

(3) 性能 本胶黏剂具有黏度低、施工性能好、挥发性低、毒性极低、施工时基本无毒的特点，经室温固化后其金属对金属拉伸剪切强度达20MPa以上，极限氧指数达65.4%，最大烟密度为39.25，固化物毒性试验符合FDA（美国食品与医药管理局收录的无毒级食品添加剂的标准）无毒要求，且其耐热、水、油、酸、碱、振动、辐射性能均较好，粘接强度保持率达95%以上，是一种具有高效阻燃、低烟、低毒的环保型高性能胶黏剂。

(4) 应用 可用于金属与金属的粘接，也可用于金属与其他材料的粘接，性能优良。

第 6 章　环保型环氧胶黏剂

6.1　水基环氧胶黏剂

6.1.1　简介

6.1.1.1　基本特点

环氧树脂胶黏剂是一种使用历史较久、用途极其广泛的胶黏剂。由于其强度、多样性和对多种多样的被粘表面具有优异的粘接力，环氧树脂胶黏剂得到了广泛用户的认同。它们已经参与和加快了某些工业部门的技术革命。环氧树脂可用于粘接金属、玻璃、陶瓷、许多塑料、木材、混凝土及其他一些表面。在美国生产的环氧树脂中，10%以上用作胶黏剂。

环氧树脂胶黏剂具有下列重要特点。

(1) 粘接性　由于含有环氧基、羟基、氨基及其他极性基团，环氧树脂对金属、玻璃和陶瓷等材料具有高粘接力。它们能配制成低黏度的混合物，从而改善润湿、铺展与渗透作用。多样性的官能团也赋予它们在金属和塑料之间有良好的亲和性，如环氧树脂可用于粘接印刷电路中的铜与酚醛层压板。

(2) 内聚性　当树脂适度固化时，在胶合面内的内聚强度足够大，同时在环氧与其他材料间的粘接力又足够好，以至于在应力下的破坏常常发生于被粘物之一，而不是环氧树脂或粘接界面。例如，这种情况发生于玻璃和铝以及较弱混凝土与木材之类的被粘物。

(3) 100%固含量　与酚醛或某些其他树脂胶黏剂不同，环氧树

脂固化时并不释放反应水或其他缩合副产物。这就使得粘接只需要接触压力或者完全不需要压力。此外，因为不需要脱除水或挥发性溶剂，环氧树脂可方便地用于金属与玻璃等表面的粘接或装配。

(4) 低收缩率　环氧树脂固化时的收缩率比丙烯酸系和聚酯类等胶黏剂要低得多，因此其胶合面的应变较小，而粘接较强。其收缩率还可通过加入氧化硅、铝及其他无机填料而进一步降低。

(5) 低蠕变性　像其他热固性树脂一样，固化的环氧树脂在长期应力作用下能保持其形状，其保持性比热塑性胶黏剂（如聚乙酸乙烯等）好。

(6) 耐潮性与耐溶剂性　与蛋白质、淀粉、糊精、树胶及聚乙烯醇不同，环氧树脂对潮气不敏感。它们也有杰出的耐溶剂性。它们是电机等方面常用的有效热包埋或灌封胶。

(7) 易改性　环氧胶的性质可通过多种途径改善，例如，选择不同的基础树脂和固化剂，同其他树脂共混或合金化，同填料配合等。

(8) 能在较低温度下固化　在室温或更低温度下于5min内固化的环氧胶黏剂，也能通过选择特殊固化剂配制而成。

(9) 耐温范围宽　特别配制的环氧树脂胶黏剂，既能用于低温环境下，也能在高温环境（超过260℃）下连续使用。

环境树脂的主要缺点如下。

(1) 毒性　有些环氧树脂和稀释剂能引起皮炎，有些胺类固化剂有毒，但固化的环氧对健康无害。

(2) 使用和贮存寿命低　大多数双组分环氧胶黏剂必须在用前混合不久后使用。有些薄膜和胶带胶黏剂必须在低温下贮存以延长寿命，但这会部分牺牲它们的方便易用性与可靠性优点。

(3) 成本偏高　环氧树脂并不便宜，但因它们的粘接面较薄，其在大多数工业产品装配总成本中所占比例并不算高。

随着时代的发展，对胶黏剂的要求越来越高。诸如，为适应环保要求，胶黏剂应无污染，对操作人员无毒、无刺激性；为适应科学技术的发展，要求尽量完美的高性能；为适应现代工业发展，要求生产效率高，使用简便；为适应市场竞争，要求成本低，价格低等。水基环氧胶黏剂正是适应上述要求而开发的。

水基环氧胶黏剂可分为水溶液型和水性分散液或乳液型两大类。前者由于不可能制备出高固含量的产品，含水量高，水分蒸发困难，能耗大，作为胶黏剂很少使用。而水乳液型可以做到高固含量、低黏度，水分较易挥发，施工方便，所以发展很快，得到越来越广泛的应用。

6.1.1.2 环氧树脂乳液合成技术

（1）概述 水基环氧胶黏剂是以环氧树脂乳液的发展为基础的。当然，环氧树脂乳液不仅用于胶黏剂，目前更多的是用于水基环氧涂料。自1950年以来，许多科技工作者致力于环氧树脂乳液的研究和应用。按照对日本专利申请数量的统计，至今出现过两个活跃的发展期。一个是在1975～1977年期间，主要是以聚乙烯醇作为乳化剂对环氧树脂进行简单的乳化，并开始试探采用多酰多胺-环氧化合物的加成物以及聚氧化乙烯-环氧化合物的加成物等作为乳化剂，以提高乳液性能。第二个活跃发展期出现在1982～1984年期间，除改进乳化方法以外，合成了许多含有环氧基团的乳化剂，并出现了自乳化型环氧树脂。

制备环氧树脂乳液现在有两种基本方法：外加乳化剂和环氧树脂自乳化。选择现有的环氧树脂加入一种或多种适当的乳化剂进行乳化，是现在通常采用的方法。除原有的乳化剂外，不断合成出一些新的表面活性剂用于环氧树脂乳化，以提高乳液的稳定性、耐冻融性及固化物的耐水性。如近几年推出的聚亚乙氧基烷基酚基醚硫酸钠、聚（*N*-酰基亚乙基亚胺）等。

自乳化环氧树脂的合成方法是用现有的环氧树脂同带有表面活性基团的化合物反应，生成带有表面活性基团的环氧树脂。最常用的是双酚A型环氧树脂同聚氧化乙烯（或聚乙二醇）进行醚化反应，近几年来不断有改进的方案提出。现举出大日本油墨化学工业公司提出的案例。

自乳化环氧树脂配方：聚氧化乙烯1mol、马来酸酐2mol、双酚A 2.6mol和适量聚酯组成的混合物32份，双酚A环氧树脂（环氧当量475）400份，丁醇20份，甲苯75份。

工艺流程：

自乳化环氧树脂 → 加水100份 → 加水810份 → 脱甲苯 → 环氧树脂乳液

所得环氧树脂乳液外观为乳白色；固含量50%；黏度40mPa·s；平均粒径0.7μm；乳液稳定，12个月不沉降。

(2) 水基环氧树脂乳液产品类型与性质　通过近30年的发展，不少公司已推出了环氧树脂乳液系列产品。以Shell公司的产品为例列于表6-1。这些产品基本分为3种类型：双酚A型环氧树脂，多功能基环氧树脂，改性环氧树脂。

表6-1　典型水基环氧树脂乳液产品

产品类型及牌号	环氧当量	环氧基团/mol	备　注
双酚A型环氧树脂			
CMD W60-3510	195	2	液态
CMD W60-3515	250	2	液态至固态
EPI-Rez 700	700	2	固态,含中等羟基
多功能基环氧树脂			
EPI-Rez W55-503	205	3	高芳香基,可交联
RDX 84853	205	6	高芳香基,可交联
RDX-83987	205	8	高芳香基,可交联
改性环氧树脂			
EPI-Rez W60-5520	540	2	氨酯改性双酚A型
RDX 84859(RSW-2513)	260	2	氨酯改性多功能基型环氧树脂
CMD W50-3519	600	2	橡胶改性双酚A型

作为水基环氧树脂乳液典型的性状为：颗粒平均直径0.2～2μm；固含量50%～70%；黏度5000～15000mPa·s（Brookfield黏度）。但是，环氧树脂乳液一般具有触变性，随黏度计转速变化，其黏度测定值差别很大，转速越大测定值越低。

国内也有些单位进行了环氧树脂乳液的研究，但一般还是进行乳化剂的选择和改进乳化方法，以求制得稳定的乳液体系。

(3) 聚醚多元醇同带环氧基的化合物反应　聚醚多元醇也称聚氧烷亚基多元醇，由于分子中含有大量氧烷醚链段，具有较强的亲水性，所含的羟基，特别是端羟基，能同环氧化合物的环氧基反应，其反应产物作为反应型环氧乳化剂有很好的效果，是目前制备水基环氧

树脂乳液使用较多的一种乳化剂。这种乳化剂可以含有羟基和环氧基，也可以只含环氧基，可以通过加料的羟基/环氧基的比例来调节。据报道，$n_{羟基}$ ∶ $n_{环氧基}$一般为（1∶0.5）～（1∶10），也有的用到（1∶15）～（1∶25）的高比例。其HLB值（亲水亲油平衡值）可以通过选择聚醚多元醇结构和分子量以及环氧化合物结构来调节，得到对选定的环氧树脂具有最佳效果的反应性乳化剂。

使用的聚醚多元醇一般是脂肪族聚醚二醇，只含两端的伯羟基，$\bar{M}_W$（重均分子量）为2000～8000。如环氧乙烷/环氧丙烷的嵌段共聚物、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等，也可以使用这些聚醚二醇的混合物。

合成反应中使用的环氧化合物要求每个分子至少含2个环氧基，EEW（环氧当量）为150～1000，一般都使用双酚A型环氧树脂。

反应温度与使用的催化剂有关，一般在50～200℃之间。效果较好的催化剂是三氟化硼-胺络合物、三氟化硼-乙醚络合物和水合四氟硼酸。催化剂用量一般为0.1%～1.0%。

合成反应的过程和终点可以通过测定反应物的环氧当量来确定，得到的反应性乳化剂EEW一般在400～10000，常温下为蜡状物。

（4）由端羧基聚醚制备含环氧基的反应型乳化剂　同样是利用聚醚链段的亲水性，在其两端接上疏水性的环氧化合物，成为反应型环氧乳化剂。端羧基聚醚是由聚乙二醇、聚丙二醇或其共聚物氧化而成，$\bar{M}_W$推荐在2000～20000。连接环氧基团有两种方法。一种方法是直接同过量双酚A型环氧树脂反应生成聚醚羧酸的环氧酯，两端保留环氧基。$n_{羧基}$ ∶ $n_{环氧基}$可以在（1∶1）～（1∶6），反应温度为90～150℃，一般需加入催化剂三苯基膦或四甲基氢氧化铵，用量为0.05%～2.0%。

另一种方法是端羧基聚醚先同二元胺反应，在聚醚的端基生成酰氨基胺（amidoamine），得到的酰氨基胺再同环氧化合物反应，$n_{环氧}$ ∶ $n_{胺}$ =（6∶1）～（30∶1），反应温度50～150℃，得到既有酰胺链段又有环氧基的反应型乳化剂。这种乳化剂的特点是制备环氧树脂乳液时用量少，仅用固体含量的2%～7%，乳液平均粒径可以达到0.5μm

以下。制备的乳液 pH 值低于 9.5，提高了贮存稳定性，室温存放 1 年不发生可见的相分离。

(5) 聚醚胺同环氧化合物反应　聚醚胺一般是环氧乙烷/环氧丙烷共聚醚分子的一端或者两端带有氨基，氨基同环氧基反应比较容易，可以选用各种类型的环氧化合物与其进行反应制备反应型环氧乳化剂。

用聚醚胺同液态双酚 A 型环氧树脂在 120～160℃反应，不需要加催化剂，便可得到带环氧基的乳化剂。也可以同聚醚型环氧树脂，如聚丙二醇二缩水甘油醚反应得到乳化性能更好的乳化剂，用于制备低黏度自乳化环氧树脂及环氧树脂乳液。

聚醚胺还可以同多环氧基化合物反应，制备带环氧基的反应型乳化剂。所谓多环氧基化合物，一般每个分子含有 3～6 个环氧基，如酚醛环氧树脂、季戊四醇三缩水甘油醚或四缩水甘油醚等。根据对乳化剂性能的要求，$n_{环氧基}:n_{氨基}$ 可以在 (1：0.3)～(1：0.9) 范围内，反应温度 90～130℃。这种乳化剂有很好的乳化性能，还可以起到交联剂的作用，特别适宜在水基环氧涂料方面的应用。

(6) 聚醚胺同不饱和羧酸酯反应　聚醚胺与不饱和羧酸酯进行迈克尔加成反应，其反应产物再同多元醇反应，生成多羟基化合物，也可以作为环氧树脂的乳化剂。推荐的不饱和羧酸酯有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、衣糠酸二甲酯、衣糠酸二乙酯等。迈克尔加成反应在 80～100℃进行。得到的中间体一般再与双酚 A 在 200℃反应，得到含聚醚链段的多羟基化合物。用这种乳化剂再同环氧树脂进行反应，制成自乳化环氧树脂，在搅拌下用水稀释得到环氧树脂乳液。这种环氧树脂乳液有很好的可稀释性，平均粒径在 0.5μm 以下。

(7) 脂肪胺同环氧树脂反应合成阳离子型乳化剂　用含伯氨基的脂肪胺和含仲氨基的醇胺混合物与液态环氧树脂反应，使用过量的胺，使环氧基全部消耗掉，得到带有胺氢的加成物，用低分子量的一元酸中和，再用水稀释，可以制成一种阳离子型环氧树脂乳化剂的乳液。

使用的脂肪胺有乙二胺、二乙烯三胺、丁二胺等。使用的醇胺有

二乙醇胺、二异丙醇胺、二甲基乙醇胺、羟乙基哌嗪等。使用的环氧树脂是 EEW190-500 的双酚 A 型环氧树脂。反应温度 95～100℃，至检测不出环氧基时作为反应终点，用酸中和反应物。使用的低分子量一元酸如甲酸、乙酸、丙酸，也可以用硼酸、磷酸等无机酸，然后用水稀释成乳液。

用这种乳化剂的乳液可以在 80～95℃再与环氧树脂反应，制成水基环氧树脂乳液，不需要加固化剂，便可以配制成涂料或胶黏剂，可在常温下干燥成膜。

6.1.1.3　水基环氧树脂乳液的制备方法

制备水基环氧树脂乳液，首先要选择好适当的乳化剂与环氧树脂混合均匀，乳化剂用量一般为混合物总质量的 3%～15%，然后使这种混合物在水相中高度分散。这个过程对低分子量的液态环氧树脂相对比较容易，而对高分子量的固态环氧树脂则比较困难。下面将目前常用的制备方法做一介绍。

（1）机械分散法　这种方法是将乳化剂（也可以是自乳化型固化剂）与环氧树脂在一定温度下混合搅拌均匀，再根据需要的黏度或固体含量加入适量的水，高速搅拌便得到环氧树脂乳液。也可以将乳化剂与环氧树脂混合后作为自乳化环氧树脂出售，使用前加水搅拌成乳液，运输、贮存更经济方便。这种机械分散法方便、简单，但多用于制备低分子量液态环氧树脂的乳液，乳液粒子较粗，粒径分布较宽，一般成膜性能欠佳。

（2）高分子量固态环氧树脂乳液的制备方法　高分子量固态环氧树脂有很好的成膜性能，固化物柔韧，在环氧涂料和胶黏剂方面广泛使用，但由于软化点高，黏度大，用机械分散法难以制成高分散度的、稳定的乳液。一般是以低分子量液态环氧树脂为原料，加入乳化剂，用多羟基化合物扩链，形成高分子量环氧树脂和乳化剂的混合物，在搅拌下加水稀释成乳液。通常使用 EEW 为 190 左右的双酚 A 型环氧树脂，双酚 A 作为多羟基化合物，并加入适当的催化剂；改变双酚 A 的加入量可以调节产物的环氧当量，用量越多，环氧当量越大。为保证乳液的稳定性和良好的成膜性能，一般需要加入以总量

计算4%～10%的有机溶剂，如乙二醇、甲氧基丙醇、乙氧基丙醇、苄基醇等。

(3) 相反转法　相反转指液态多相体系的分散相和连续相在一定条件下相互转化的过程，如在油/水/乳化剂体系中，在加水量或温度等条件变化时，水可以由分散相变为连续相，而同时油由连续相变为分散相。在相转变区，体系的界面张力最低，因而形成的分散相粒子最小。这种方法对制备低分子量液态环氧树脂的乳液和高分子量环氧树脂的乳液都适用。

制备高分子量环氧树脂的乳液，慢慢加水时实际上发生了相反转过程。对低分子量液态环氧树脂操作较为简单，在高速搅拌下把乳化剂和环氧树脂混合均匀，接着在一定搅拌速率下慢慢地加水，随水量的增加，体系逐步从油包水转变成水包油，形成高分散度的、稳定的乳液。相反转过程完成后，体系黏度明显降低。

相反转过程也可以通过体系温度的变化来实现。有些乳化剂，如分子中含氧亚乙基链段的乳化剂，其HLB值随温度升高而减小，在较高温度时容易形成油包水乳液，而在较低温度时则有利于形成水包油乳液。利用乳化剂的这种性质，可以在较高温度（转相温度以上）将水、乳化剂和环氧树脂混合，高速搅拌，形成油包水乳液，然后慢慢降温，通过转相温区，形成分散度较高的水包油乳液。

6.1.1.4　水基环氧胶黏剂

随着环氧树脂乳液制造技术的提高，水基环氧胶黏剂不断开发出新产品，扩大应用领域。除在建筑胶黏剂、汽车等方面的应用外，近几年来，低黏度水基环氧胶在无纺布粘接和复合材料粘接中用量持续增加；同时在普通环氧树脂不便应用的场合，如纤维整理、织物浸渍、水性聚合物改性等方面拓展了新的应用领域。

(1) 双组分环氧水泥砂浆及建筑胶黏剂　水基环氧乳液一般可以任意比例同水泥等无机材料配合，作为聚合物成分少量掺入水泥砂浆或混凝土中时，制成环氧水泥砂浆可以提高其粘接性及硬化后的耐腐蚀性、耐磨性、抗渗性，用于有特殊要求的路面、地坪、堤坝、污水管道等。增加有机黏合剂含量，可以配成建筑胶黏剂，用于混凝土的

粘接密封、新旧混凝土的连接、水泥制品的修补、粘贴建筑装饰材料、固定金属锚杆等。

用聚醚胺 M-1000 和 M-2070 的混合物同聚丙二醇二缩水甘油醚（EEW 313-345）制成乳化剂。以 12/100 的比例与酚醛环氧树脂混合，制成自乳化环氧树脂，配成 A 组分；用改性胺固化剂的水溶液作为 B 组分。配成双组分水泥砂浆，配方如下。

A 组分：石英砂，1530g；自乳化环氧树脂，34g；波特兰水泥 32.5 级，493g；混凝土减水剂，11.6g。

B 组分：环氧固化剂 BECKOPOX. EH623W，45g；水，208g。

A、B 组分在使用前按 100：12 混合，混合物固体含量 90.7%，有机黏合剂含量 3.0%，水灰比为 0.44。硬化后有较好的粘接性和耐水性。

在实际应用中也可以用环氧树脂乳液，先同固化剂混合均匀，再加入砂和水泥及其他添加剂，搅拌均匀，用作环氧水泥砂浆和胶黏剂。采用合成技术，合成反应型乳化剂，用相反转法制成固体含量 60%～70%的环氧树脂乳液，同自制的改性胺固化剂配合，再加入适量的水泥和砂（一般 100 份乳液加 60～100 份水泥、40～60 份砂）配制成建筑胶黏剂，对钢的粘接（剪切）强度大于 5MPa，对水泥砂浆试块大于 2MPa（试块破坏）。用于混凝土的粘接密封，特别是修补公路的水泥路面裂缝，取得了较好的效果。

（2）无纺布胶黏剂

水基环氧树脂乳液同适当的固化剂配合用作制造无纺布胶黏剂或对现用无纺布胶黏剂进行改性，可以提高无纺布的力学性能和耐化学腐蚀性。制造一些特殊用途的无纺布，更显示其优势。表 6-2 列出以纤维素为基材制成作为过滤介质的无纺布的性能（强度数据由英制换算而得）。固化温度为 177℃、10min；树脂含量（25±1）%。从表 6-2 可以看出，与通常用的酚醛树脂相比破坏强度大幅度提高；聚氨酯和橡胶改性的水基环氧胶黏剂表现出更好的耐酸性。

（3）复合材料胶黏剂　水基环氧树脂乳液已用于玻璃纤维、碳纤维制造过程中的整理剂，既能对纤维起到保护作用，又能提高同复合材料基体树脂的粘接性。用于复合材料的制造，以水基环氧胶黏剂浸

表 6-2 纤维素无纺布的性能

树脂 EPI-REZ①	固化剂	拉伸强度 /MPa	湿保留率② /%	耐酸保留率③/%	耐液压油④ /%	破坏强度 /MPa
3522-W-60 双酚A型	聚酰胺	0.32	55	45	56	0.39
5520-W-60 PU改性	聚酰胺	0.35	59	71	53	0.35
3519-W-50 橡胶改性	催化剂	0.35	57	76	53	0.32
酚醛树脂	—	0.36	56	39	51	0.19

① RESULUTION公司水基环氧树脂乳液产品牌号。

② 在1%TRITON X-100表面活性剂中浸泡1min。

③ 在5%盐酸中室温浸泡3h。

④ 在93℃液压油中浸泡24h。

渍玻璃布、无纺布、碳纤维织物等，先蒸发掉水分，再压制成复合材料，用作电子电器绝缘材料，也可以应用于某些用途的印刷线路板。表6-3列出了用RESOLUTION公司不同类型的水基环氧树脂乳液制成的层压板的配方和性能（强度数据由英制换算而得）。以双氰胺(DICY)为固化剂，2-甲基咪唑（2-MI）为促进剂制成预浸料，在171℃、1.035MPa压力下压制成8层8in×8in（1in=2.54cm）玻璃布层压板的测试性能。配方D为溶剂型，溶剂为丙二醇单甲醚。

胶乳/水基环氧掺混体系的性能见表6-4。

表 6-3 层压板的配方和性能

性能	配方 A	配方 B	配方 C	配方 D
环氧树脂用量/质量份	3522-W-60,100	5520-W-60,100	5003-W-55,100	EPON1007,100
DICY/2-MI	1.2/0.15	1.4/0.15	3.5/0.10	1.2/0.08
溶剂用量/质量份	水,21	水,21	水,13	PDOME,23
B阶固化条件/(℃/min)	121/10	121/10	163/15	121/15
凝胶时间(171℃)/s	83	60	33	67
树脂含量/%	40	41	40	39
T_g(DMA)/℃	98	108	186	121

续表

性　能	配　方			
	A	B	C	D
弯曲强度/MPa 纵向 横向	 419 352	 433 321	 449 390	 482 372
介电常数(1MHz)	5.35	5.38	5.61	5.14
体积电阻率(23℃)/Ω·cm	1.5×10^{15}	1.0×10^{15}	5.6×10^{14}	1.0×10^{15}
损耗因子(1MHz)	0.025	0.027	0.025	0.020
吸水性/%	1.16	1.12	0.81	0.75
MEK 吸收率/%	1.12	1.73	0	1.40

表 6-4　胶乳/水基环氧掺混体系的性能

性　能	配　方					
	A	B	C	D	E	F
胶乳 T_g/℃ 羧基 氨基 热反应性	VCL 73 有 无 有	ACR 55 有 无 有	SBR −9 有 无 有	ACR 56 有 有 无	VCL 8 无 无 无	VCL 50 无 无 无
浸渍后固化条件	150℃/10min					
干拉伸抗张力/(N/cm)	24.9	17.9	50.9	54.3	46.0	54.6
改性后强度增加/% EPI-REZ 3510-W-60 EPI-REZ 5003-W-55	 23 27	 28 25	 未增 未增	 未增 未增	 未增 11	 28 28
湿拉伸抗张力/(N/cm)	20.5	61.3	30.0	19.1	27.0	20.0
改性后强度增加/% EPI-REZ 3510-W-60 EPI-REZ 5003-W-55	 20 24	 16 14	 7.1 20	 100 70	 49 48	 79 86

注：VCL 为氯乙烯胶乳；ACR 为丙烯酸乳液；SBR 为丁苯胶乳。

（4）水性聚合物胶乳改性剂　水基环氧树脂乳液与水性聚合物胶乳有很好的相容性，可以以任何比例掺混作为水性聚合物胶乳的改性剂，配制成性能更好的胶黏剂，用于纤维织物的浸渍和涂覆，提高拉伸强度、粘接强度、耐水性和耐腐蚀性能。例如，按适当比例同水性

聚氨酯乳液掺混制成的胶黏剂，与聚氨酯乳液相比可使剥离强度提高到1.5倍。RESOLUTION公司用其EPI-REZ 3510-W-60（二官能基）和5003-W-60（三官能基）与多种水性胶乳掺混制成胶黏剂，对一种纸进行浸渍，固化后测试性能，从测试结果可以看出，用水基环氧树脂乳液改性后湿拉伸强度等都有明显提高。

6.1.2 自乳化环氧树脂胶黏剂

（1）原材料与配方

原料	用量		
聚氧乙烯醚	1mol	聚酯	32份
马来酸酐	2mol		
双酚A	2.6mol		
双酚A环氧树脂(当量475)			400份
丁醇			20份
甲苯			75份

（2）工艺流程

自乳化环氧树脂 → 加水100份 → 加水810份 → 脱甲苯 → 环氧树脂乳液

（3）性能　所得的环氧树脂乳液外观为乳白色；固含量50%；黏度40mPa·s；平均粒径0.7μm；乳液稳定，12个月不沉降。

（4）应用　主要用于制备水基环氧胶黏剂或涂料。

6.1.3 双组分水基环氧胶黏剂

一般来讲，水基环氧树脂乳液可以用许多常用的环氧树脂固化剂来固化。但是，应该采用在水介质中稳定的水溶性或能在水中分散的固化剂。通常使用的是胺类固化剂，取代咪唑、双氰胺等。近几年还发展了本身能在水中乳化的固化剂，专用于环氧树脂乳液的固化。这里所说的双组分水基环氧胶黏剂是指环氧树脂乳液供应商配套提供或使用者自己选用固化剂在使用前现场配制的体系。

（1）原材料与配方　见表6-5。

（2）制备方法　按配方比例称料，将物料投入高速混合机中，在一定的湿度下进行搅拌，混合至均匀为止，便制取各组分胶黏剂。

（3）性能特点　见表6-6。

表 6-5 原材料与配方

原材料	配方/质量份		
	A	B	C
EPI-Rez W55-5003	100	—	100
EPI-Rez W60-3515	—	100	—
EPI-CURE 3046 固化剂	24.1	21.6	24.1
水	50.0	60.0	50.0
环氧基硅烷	—	—	1%(BOS)

表 6-6 双组分水基环氧胶黏剂的粘接性能

性能	配方			破坏类型
	A	B	C	
固含量/%	45	45	45	
剪切强度/MPa				
Al-Al	15.2	7.4	—	内聚
CRS-CRS	10.2	5.4	9.9	内聚
SMC-SMC	3.5	4.7	4.6	内聚
Nylon-Nylon	1.5	1.3	—	黏附
TPO-TPO	0.4	0	—	黏附
RIM-RIM	>1.9	1.7	—	内聚
SMC-CRS	8.4	11.8	—	内聚

注：基材代号，Al 铝 2043-T3；CRS，冷轧钢板；SMC，片状模塑材料；Nylon，DuPont 尼龙；TPO，热塑性聚烯烃 Himont ETA3061；RIM，反应注射成型材料 Mobay BAFLEX110-35。

（4）应用与效果　这种双组分胶黏剂现场混配后，使用期为数小时，在测定粘接强度时，先将胶黏剂涂于 2 个对粘基材的表面，放在 65.5℃热风炉中驱除水分，再将 2 片对粘，进行固化。

尽管这类胶黏剂可以基本达到汽车制造的性能要求，但未见在汽车工业中大量应用的报道，这可能有汽车生产线改造困难、使用习惯等多方面的原因。

6.1.4 加热固化型水基环氧胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：份）

名称	配方 A	配方 B	配方 C
EPI-Rez(CMD)W60-3515	100	—	—
EPI-Rez W60-3522	—	100	—
EPI-Rez W60-3520	—	—	100
双氰胺	3.50	2.25	2.25
2-甲基咪唑	0.15	0.20	0.20
水	20.0	20.0	20.0

(2) 制备方法　按配方称料，将物料投入高速混合机中在一定温度下混合均匀即可。

(3) 性能　见表6-7。

表 6-7　双氰双胺固化的环氧树脂乳液性能

性　　能	配　　方		
	A	B	C
固含量/%	50.0	50.0	50.0
剪切强度/MPa			
Al-Al	22.7	24.5	19.7
(65.5℃测试)	19.7	8.7	20.0
SMC-SMC	4.4	3.3	—
SMC-CRS	2.3	4.2	—
铅笔硬度	4H	4H	4H

(4) 应用与效果　所用配方使用期至少数天。固化条件为65.5℃/3min、177℃/10min。固化物的耐水性优良。例如，单组分水基环氧胶黏剂粘接铝片，在171℃固化10min后，室温条件下浸泡在水中20d，其剪切强度由20MPa下降到15MPa。用潜伏型固化剂双氰胺固化的同一种环氧树脂乳液（EPI-Rez W60-3515）较双组分产品有更高的粘接强度。

6.1.5 改变介质pH值固化型胶黏剂

作为单组分水基环氧胶黏剂，开发了一种环氧树脂-二胺盐乳液，其中二胺盐作为潜伏型固化剂，有的还起乳化剂的作用。当把这种乳液同水泥、石灰等碱性物质混合时，二胺便释放出来，同环氧基团反应使其固化。这种类型的水基环氧胶黏剂在建筑方面有较高的使用

价值。

(1) 原材料与配方 见表6-8。

表6-8 环氧树脂-二胺盐乳液典型配方 单位：质量份

配方	组分					
	1	2	3	4	5	6
水	104	50	40	100	20	104
乳化剂	PVAL②	PVAL	PVAL	PVAL	聚噁唑啉	PVAL
用量	44	100	100	120	70	44
消泡剂	45	5	10	5	5	0
酸式铵盐	草酸	草酸	草酸/富马酸	酒石酸/草酸	TPD/草酸盐	草酸
用量	30.3	35	17.5/13	10/31	82	83
二胺①	IPD	TMD	IPD	IPD	—	IPD
用量	40.6	43.17	47	47	—	40.6
环氧树脂	RUTAPOX③	RUTAPOX③	RUTAPOX③	RUTAPOX③	RUTAPOX③	RUTAPOX③
用量	173	200	200	200	200	173

① 二胺代号：IPD 异佛尔酮二胺；TMD 2,2,4-和 2,4,4-三甲基六二亚甲基二胺混合物。

② PVAL 为聚乙烯醇。

③ "RUTAPOX" 为 VE2913 双酚 A 环氧树脂。

(2) 制备方法 按配方比例称料，投入高速混合机中，在一定温度下混合，直至均匀即可。

(3) 性能与应用 这种环氧树脂-二胺盐乳液可以作为粘接剂配制水泥砂浆。一般采用水灰比为0.35～0.65，乳液固体分对水泥的比例为0.035～0.15。同一般水泥砂浆相比，不仅提高了弯曲强度和粘接性能，更重要的是具有较高的抗渗水性和耐化学腐蚀性。适宜用作旧建筑物的修复，制造污水管道，作为地板胶料等。用表6-8配方制造的乳液配制水泥砂浆的配方及性能见表6-9。

表6-9 环氧乳液配制水泥砂浆性能

原材料及性能	配方					
	1	2	3	4	5	6
波特兰水泥	100	100	100	100	100	100
0.1mm 砂	200	200	200	200	200	200
1.2mm 砂	100	100	100	100	100	100

续表

原材料及性能	配方					
	1	2	3	4	5	6
水	42.5	58	38.4	53.9	37.1	52.6
环氧乳液	—	—	12.5	12.5	16.6	16.6
弯曲强度/MPa	9.4	6.3	11.7	11.1	11.8	10.4
压缩强度/MPa	59.5	38.7	56.6	44.8	57.0	46.7

使用这种乳液同水泥混合便可配制成胶黏剂。例如，用表6-8制造的乳液58份同100份水泥混合配制成胶黏剂，用于钢的粘接，拉剪强度为1.6MPa；对混凝土的粘接强度为3.1MPa。制成试块，在潮湿环境贮存3d后，再在室温条件下存放4d，测试弯曲强度为11.5MPa，压缩强度71.6MPa。

6.1.6 水溶性环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

水溶性环氧胶黏剂	100	其他助剂	适量
胺类固化剂	4～5		

(2) 制备方法

① 按配方比例首先称取水溶性环氧胶黏剂，然后称取胺类固化剂（冬天按6称量，夏天按4称量），混合搅拌均匀，备用。

② 对施工场地必须清扫干净，表面应无油污或灰尘，粗糙不平的表面应进行打磨、清洗处理。若直接在钢板表面胶接，必须将钢板焊缝处用环氧胶腻子刮平，待其干透后再贴塑料方块。

③ 将调匀的胶黏剂用特制锯齿形刮刀将胶均匀地刮涂在地板上，15～20min后，待涂层中水分挥发到一定程度（胶层呈透明状），即可粘贴塑料方块。

④ 粘贴塑料方块时，应按刮涂先后次序进行，并用木榔头敲打塑料方块的四周，使塑料方块与地面粘接牢固，24h后即可投入使用。

(3) 性能

① 技术指标

a. 初粘强度（10min）：＞0.05MPa（参照JISA 5536—1984）。

b. 终粘强度（168h）：>0.5MPa（参照 JISA 5536—1984）。

c. 耐水性粘接强度（168h）：>0.3MPa（参照 JISA 5536—1984）。

② 实际性能　见表 6-10。

表 6-10　水溶性环氧胶黏剂性能

性　能	A组分	B组分	A∶B=100∶(4～6)
外观	白色		
相对密度	0.95～1.15	1.01～1.10	1.00±0.10
黏度/Pa·s	5.0～10.0	1.1～1.3	
pH值	6.0～8.0	10～11	中性至偏碱性
固含量/%	60～65	—	65±3
毒　性	属实际无毒级		
活性期			>4h
溶解性	溶于醇	溶于醇、微溶于水	
贮存期/年	1	1	

a. 水溶性环氧胶黏剂无难闻气味、无毒，工人施工时，可免戴防毒面具。

b. 该胶黏剂以水为溶剂，不燃、不爆，生产时无需采取防爆措施，十分安全。

c. 该胶黏剂施工简单，无需双面涂胶；地面涂胶方便，塑料方块不涂胶。省去大量的涂胶工时和擦洗工时，施工进度快。

d. 该胶初黏性好，塑料地板铺设后，基本上不移位，便于工作。

e. 该胶施工时，不受气候影响，四季都能施工。

f. 该胶固化后，强度较高，具有一定的韧性，可吸收船舶振动及冲击能量而不起翘。

这种胶黏剂不仅在船舶内装饰中得到较好的应用，而且还可用在建筑内装饰上，是值得推广的胶种之一。

6.2 环保型无溶剂环氧胶黏剂

6.2.1 增韧改性技术

6.2.1.1 简介

在无溶剂环氧胶黏剂中，由于不含任何溶剂，故挥发分低，无环

境污染。又由于它的流动性、填充性好，所以，在固化过程中，无需施加高工艺压力，使用工艺简便，而深受用户欢迎。在电子、宇航工业中得到了广泛的应用。

但从结构胶黏剂的基本要求来看，它本身还存在一些缺点，其中最主要的缺点是韧性差，限制了它在结构件粘接中的应用。

向环氧树脂固化体系中引入各种无机填料，对无溶剂环氧固化体系进行改性，国内外已做了大量的工作，积累了丰富的经验。其中，有许多成熟的经验在设计胶黏剂配方时可以借鉴。有关情况见表 6-11。

表 6-11 无机填料的作用及选择

作用	可选用的填料	作用	可选用的填料
提高硬度	石英粉、白刚玉粉、玻璃粉、金刚砂等	降低膨胀系数	高岭土、瓷土、石英粉
提高黏度	轻质碳酸钙、工业白炭黑、水泥	降低吸水性	锆石英粉，$Zr(SiO_3)_2$、云母粉
提高电绝缘性能	云母粉、瓷粉、石英粉等	提高强度和耐烧蚀性	碳纤维、石棉粉
改善耐磨性能	石墨粉、二硫钼粉、滑石粉等	抑制腐蚀	铬酸锶
提高耐腐蚀性能	玻璃粉、石英粉、工业白炭黑、三氧化二铬	增加白度	二氧化钛、工业白炭黑
提高热导率	铝粉、铜粉、铁粉、炭黑	降低成本	陶土、石英粉、云母粉、硅藻土
提高电导率	金粉、银粉、镍粉、导电炭黑	提高阻燃性	硼酸锌粉、三氧化二锑粉、氢氧化铝粉末
提高导磁性能	羰基铁粉	调节密度	玻璃空心微球、陶瓷空心微球
提高耐电弧性能	瓷粉	提高吸水性	生石灰、膨润土
改善触变性	气相白炭黑、膨润土、高岭土	耐核辐射	石墨粉
降低收缩率	石英粉、立德粉、瓷粉	改善耐盐雾性能	铬酸锌
		改善耐热性能	云母粉、三氧化二硼粉、石棉粉、铝粉

由表 6-11 可见，向环氧树脂固化体系内引入某些无机填料，只能改进或调整体系的某些物理性能，对于固化物的力学性能及黏附性能没有明显作用。经验表明，引入无机填料，对于固化物韧性的提高

非但无益，反而有副作用。

为提高无溶剂环氧胶黏剂的韧性，国内外普遍采用各种弹性体的低聚物作增韧剂，收到了明显的增韧效果，详见表 6-12。

表 6-12 低聚物的增韧效果

低聚物	$\bar{M}$	每 100g E-51 环氧树脂中最高加入量/份	增韧效果：不均匀扯离强度(20℃)/(kN/m)	增韧效果：90°剥离强度(20℃)/(kN/m)
对照	—	0	27	0
液体聚硫橡胶	4000	30	52	0
液体氯丁橡胶	2000	20	45	0
液体丁腈橡胶	2000	20	35	0
液体羧基丁腈橡胶	3000	30	12	0
液体聚氨酯橡胶	3000	30	52	1.2
液体环氧化聚丁二烯	2000	30	60	0.75
液体表氯醇橡胶	1000	20	10	0
液体端羧基丁腈橡胶(CTBN)	3000	30	65	2.6
液体端巯基丁腈橡胶(MTBN)	2500	25	16	1.9

注：基础配方如下（单位：质量份）。

E-51 环氧树脂 100；二乙烯三胺 10；低聚物 变量；KH-550 0.5；气相白炭黑 3；白刚玉粉（210 目） 极少量。

从表 6-12 可见，向无溶剂环氧胶黏剂配方中引入低聚物，胶黏剂的韧性有所提高，但提高的幅度不大。据报道引入低聚物后，胶黏剂的耐热性也有所下降。进一步加大低聚物用量，韧性不但不能再提高，反而会使内聚强度大幅度下降，甚至会出现渗出现象，导致粘接失败。

众所周知，提高胶黏剂的韧性需要引入弹性体作增韧剂。对于同一固化体系、同一类弹性体，加入量相等时，弹性体的分子量越高其增韧效果越明显。所以，就改善胶黏剂的韧性而言，引入高分子量的弹性体或塑料效果最佳。由于引入的弹性体分子量高，胶层的内聚强度也高，当然耐热性也比低聚物高，引入的量也可随之加大。这样，

总的效果就更加理想。有关这些基本原理，在使用溶液型结构胶黏剂的实践中已得到充分验证。

由于体系内无溶剂，所以向无溶剂环氧体系内引入高分子量的弹性体或塑料极其困难。采用热熔融液仅仅可引入1%～3%的高聚物，而得到的产物黏度过高，无实用价值。所以，唯一的办法是将所用的高聚物先加工成粉末，然后以填料形式加入到配方中去，制成各种具有不同特点的糊状胶黏剂。

国外在这方面已做了许多有价值的研究，聚合物粉末及其作用见表6-13。

表6-13 聚合物粉末及其作用

聚合物粉末	相对密度	熔点/℃	功能及作用
聚乙烯醇缩丁醛(PVB)	1.1	80～110	提高内聚强度、韧性、改善触变性
聚乙烯醇缩甲醛(PVF)	1.2	110～150	提高内聚强度、韧性、改善触变性
尼龙共聚体(H-54)	1.14	168～169	提高内聚强度及韧性、提高硬度
尼龙共聚体(H-548)	1.15	156～158	提高内聚强度及韧性、提高硬度
粉末丁腈橡胶(NBR)	1.0	—	增韧、耐油
粉末氯丁橡胶(CR)	1.25	—	增韧、耐油
聚酚氧粉末	1.21	151	提高内聚强度、增韧
聚砜粉末	1.24	165～170	提高内聚强度、增韧
聚四氟乙烯粉末	2.11	327	改善润滑性能
聚乙烯粉末(PE)	0.941	150	改善润滑性能，具有吸油性
聚乙烯醇粉末(PVA)	1.26	85	增大吸水性
聚丙烯酸粉末	1.27	112	增大吸水性

由表6-13可见，许多聚合物粉末对改进无溶剂环氧固化体系的性能都有一定的作用。

6.2.1.2 聚乙烯醇缩丁醛（PVB）增韧改性环氧胶黏剂

(1) PVB粉末　取高黏度PVB粉末，放入分样筛中，用电动振筛机分筛。分别取目数为200目、300目及500目样品备用。

(2) PVB粉末对无溶剂环氧胶黏剂的增韧作用　见表6-14～表6-16。

表 6-14 PVB 增韧环氧胶的性能

胶黏剂牌号或配方	PVB 用量①/份	固化条件/(℃/h)	粘接性能②(20℃) 剪切强度/MPa	不均匀扯离强度/(kN/m)	90°剥离强度/(kN/m)
J-11 100 份 PVB 粉(200 目) 变量	0	(25±5)/72	24	35	0
	10	(25±5)/72	26.2	39	0
	20	(25±5)/72	29.6	43	0.5
	30	(25±5)/72	31.6	51	1.2
E-51 环氧树脂 100 份 105 缩胺 30 份 PVB 粉末(200 目) 变量	0	(25±5)/72	19.7	30	0
	20	(25±5)/72	26	45	0
E-51 环氧树脂 100 份 MDA 25 份 PVB 粉末(200 目) 变量	0	(80±5)/3	24	36	0
	30	(80±5)/3	31	55	1.3
E-51 环氧树脂 100 份 DICY 10 份 PVB 粉末(200 目) 变量	0	(175±5)/3	23	37	0
	30	(175±5)/3	34	56	2.4

① 每 100 份 J-11 胶加入的份数。

② 用 80 目砂纸打毛后，再进行化学氧化处理。

表 6-15 PVB 粒度对粘接性能的影响

胶黏剂配方	PVB 粒度/目	固化条件/(℃/h)	粘接性能(20℃) 剪切强度/MPa	不均匀扯离强度/(kN/m)	90°剥离强度/(kN/m)
E-51 环氧树脂 100 份	200	(175±5)/3	34	54	2.4
DICY 10 份 PVB 粉 30 份 KH-560 1 份	300	(175±5)/3	35	57	2.45

表 6-16 PVB 增韧胶黏剂的耐介质性能

配　　方	固化条件/(℃/h)	介质	时间/d	剪切强度(20℃)/MPa
E-51 环氧树脂 100 份	(175±5)/3	—	0	34.6
PVB 粉(200 目) 30 份	(175±5)/3	汽油	7	35.4
DICY 10 份	(175±5)/3	机油	7	34.7
KH-560 1 份	(175±5)/3	航空煤油	7	36.7
	(175±5)/3	水	30	33.4
	(175±5)/3	人工海水	30	34.5

6.2.1.3 尼龙粉末增韧环氧树脂胶黏剂

(1) 尼龙共聚体粉末 取尼龙 H-548 样品与过量的干冰混合，然后在强力粉碎机上粉碎，水洗、烘干、过筛，取200目、300目、500目样品备用。

(2) 尼龙共聚体粉末对无溶剂环氧胶的增韧作用 见表 6-17～表 6-19。

表 6-17 尼龙共聚体增韧胶黏剂的耐介质性能

胶黏剂配方	固化条件/(℃/h)	介质	时间/d	剪切强度(20℃)/MPa
E-51 环氧树脂 100 份		无	—	34
DICY 10 份	(175±5)/3	汽油	7	36
H-548(200 目) 30 份	(175±5)/3	煤油	7	35
KH-560 1 份	(175±5)/3	润滑油	7	37
	(175±5)/3	自来水	30	34.2
	(175±5)/3	人工海水	30	33.6

表 6-18 尼龙共聚体粉末粒度对粘接性能的影响

胶黏剂配方	H-548 粒度/目	固化条件/(℃/h)	粘接性能(20℃)		
			剪切强度/MPa	不均匀扯离强度/(kN/m)	90°剥离强度/(kN/m)
E-51 环氧树脂 100 份 DICY 10 份 H-548 30 份 KH-560 1 份	200	(175±5)/3	32	60	2.4
	300		34	65	2.55
	500		36	68	2.75

表 6-19 尼龙共聚体粉末增韧环氧胶的性能

胶黏剂的牌号及配方	H-548 用量/份	固化条件/(℃/h)	粘接性能		
			剪切强度/MPa	不均匀扯离强度/(kN/m)	90°剥离强度/(kN/m)
J-11 100 份 H-548(200 目) 变量①	0	(25±5)/72	24	35	0
	10		22	35	0
	30		17	36	0
E-51 环氧树脂 100 份 MDA 25 份 H-548(200 目) 变量 KH-560 1 份	0	80/3	24	36	0
	10		27	42	0.7
	20		31	54	1.2

续表

胶黏剂的牌号及配方	H-548用量/份	固化条件/(℃/h)	粘接性能		
			剪切强度/MPa	不均匀扯离强度/(kN/m)	90°剥离强度/(kN/m)
E-51环氧树脂 100份 DICY 10份 H-548(200目) 变量 KH-560 1份	0 10 30	(175±5)/3	23 28 32	37 50 60	0 1.0 2.4

① 每100份J-11胶加入的份数。

6.2.1.4 效果与评价

PVB粉末及尼龙共聚体粉末对无溶剂环氧胶黏剂确有明显的增韧作用。

至于聚合物粉末的增韧作用原理，一般认为与溶液型环氧结构胶中聚合物的增韧作用相同。

当固化温度低于聚合物的软化点时，聚合物的粒子不可能溶于树脂相中，固化后仍是两相。树脂为连续相，聚合物粉末的颗粒则化为具有“海-岛”结构的分散相。所以，粉末的黏度越高其增韧效果越佳。

当固化温度高于聚合物的软化点时，在凝胶化前，聚合物粉末有相当大一部分溶于树脂相之中。在固化过程中重新发生相分离，树脂为连续相，未溶的聚合物粉末及从树脂相中析出就变成了具有“海-岛”结构的分散相。所以，其增韧作用原理与传统的弹性体增韧原理相一致。

从这一原理出发，随着聚合物粉末加工技术的进步，尤其是各种粉末橡胶的出现，无疑为无溶剂环氧胶的改性提供了一种新途径。

6.2.2 低温固化铅酸蓄电池用防腐耐酸无溶剂环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

甲组分

E-44环氧树脂	100	滑石粉	18
F-44环氧树脂	40	石英粉	35
环氧氯丙烷	20～25	云母粉	20

乙组分

二氧化钛	15	DMP-30促进剂[2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚]	3
T-31固化剂	45		
低分子聚酰胺(651)	10	KH-550有机硅偶联剂	2

(2) 制备方法　按照配方比例，首先将两种环氧树脂置于混合容器内，并加热至30～40℃，待反应后，再加各种填料和助剂，待混合均匀后再加入乙组分，必要时还加入活性稀释剂，搅拌10min，待混合均匀后便可涂覆使用。

固化条件：在10℃下固化3～5h。

(3) 性能　不同基材上胶层的剪切强度见表6-20。

表6-20　不同基材上胶层的剪切强度

材　料	固化条件	测试温度/℃	性能指标/MPa
马口铁	20℃,5h	常温	17.5～19.6
	10℃,8h	10	7.7～8.4
	10℃,24h	10	12.7～13.6
	10℃,数天	10	16.5～16.7
铝板	10℃,24h	10	14.6～15.7
铅-乙丙橡胶	10℃,24h	10	16.7～17.5
乙丙橡胶-ABS	10℃,24h	10	10.8～11.6

由表6-20可以看出，该胶层在10℃固化24h后的粘接强度已基本达到要求（>10MPa）；乙丙橡胶-ABS的粘接强度相对较小，其原因是乙丙橡胶与ABS的极性均很小，不易与胶液形成化学键结合。胶层的粘接强度随着胶层固化时间的延长、固化程度的提高而提高。

胶层的耐酸性能指标见表6-21。

表6-21　胶层的耐酸性能指标

材　料	固化条件	浸泡前剪切强度/MPa	浸泡时间/d	浸泡后性能指标/MPa	表观现象
马口铁	10℃,24h	12.7～13.6	10	14.5～15.3	无变化
铝板	10℃,24h	14.6～15.7	10	16.4～17.5	无变化
ABS-乙丙橡胶	10℃,24h	10.8～11.6	10	12.4～13.3	无变化
铅-乙丙橡胶	10℃,24h	16.7～17.5	10	18.3～19.1	无变化

由表 6-21 可以看出，胶层经过浸泡 40%硫酸溶液后，其粘接性能有所提高，这主要是由于浸泡前胶层固化不太完全、胶层致密且耐酸性较佳的原因。该胶层的粘接强度已完全符合铅酸蓄电池的要求，是一种性能优良的铅酸蓄电池用防腐耐酸胶。

该胶料的质量指标见表 6-22。

表 6-22 耐酸铅酸蓄电池用环氧胶料的质量指标

项 目	测试条件	指 标	项 目	测试条件	指 标
表干时间/min	指触法	30	柔韧性/mm		1
实干时间/min	压滤纸法	70	附着力/级	划格法	0

(4) 应用　此胶黏剂可用于酸腐蚀较强的场合，也是铅酸蓄电池专用防腐胶黏剂。该胶料在应用过程中，可灵活掌握甲、乙组分的配合比例。一般原则是：冬季，甲∶乙＝3∶1；其他季节，甲∶乙＝3.5∶1。

6.2.3 双马改性无溶剂环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(W-95)	100	偶联剂(KH-560)	1～2
4,4′-二氨基二苯醚双马来酰亚胺(MDA-BMI)	80～100	气相法白炭黑	5～6
		白刚玉粉(250 目)	适量
间苯二胺	40～60	其他助剂	适量

(2) 制备方法

① BMI-环氧共熔体的制造　按比例称取双马来酰亚胺（BMI）及环氧树脂，然后在不断搅拌下升温至（180±5)℃，并在此温度下恒温搅拌 1h 左右，直至共熔体呈透明树脂状为止。冷却至室温备用。

② BMI 改性无溶剂环氧胶黏剂的配制　称取上述 BMI-环氧共熔体，升温至 80℃，趁热加入所需的芳香二胺粉末（100 目），充分搅拌均匀。这时芳胺熔于低共熔体之中，形成透明、均一的共熔体。冷却到室温备用。

(3) 性能　见表 6-23～表 6-27。

表 6-23 J-27H 胶黏剂的基本性能

温度/℃	−60	20	200①	232①	250	288
剪切强度/MPa	19.5～23.4	21.7～24.3	21.7～24.9	20.7～24.1	13.9～16.4	1.9～4.2
	22.5	23.6	22.6	22.1	15.7	2.4
拉伸强度/MPa	—	33.1～41.1	31.4～35.7	—	21.7～26.2	—
		35.6	33.2		24.1	

① 铝试片大部分断裂。

表 6-24 不同材料的粘接强度

材料	表面处理方法	剪切强度/MPa					
		−60℃	20℃	200℃	232℃	250℃	288℃
铝合金	化学氧化	22.4	23.6	22.7	22.4	15.6	2.1
45# 钢	吹砂	24.4	25.2	23.6	21.9	13.4	1.8
普通不锈钢	吹砂	23.2	24.7	23.7	20.9	17.5	3.2
S/SJ-2 不锈钢	吹砂	23.4	24.2	21.4	21.7	16.7	2.7
黄铜	吹砂	20.4	21.4	20.7	20.3	12.7	3.2
碳纤维复合材料①	砂纸打磨	—	14.9	—	13.1	—	—
玻璃钢①	砂纸打磨	—	16.7	—	13.4	14.2	—
石墨①	砂纸打磨	—	12.1	—	10.9	—	—

① 全部材料破坏。

表 6-25 固化温度对粘接性能的影响

固化条件	剪切强度/MPa						
	−60℃	20℃	200℃	232℃	250℃	288℃	300℃
80℃预热 0.2h+150℃×3h	12.1	15.0	25.5	21.8	15.7	3.4	2.7
80℃预热 0.2h+180℃×2h	22.5	20.9	23.9	20.1	14.4	3.1	—
80℃预热 0.2h+200℃×1h	—	17.1	23.4	22.7	16.4	4.4	3.1
200℃×2h	22.5	23.1	22.9	22.9	17.1	4.0	3.2

表 6-26 热老化对粘接性能的影响

老化温度/℃	老化时间/h	剪切强度/MPa			
		−60℃	20℃	200℃	232℃
150	0	21.7	21.9	22.9	22.3①
	100	22.4	24.4	23.0①	20.1
	252	22.1	24.2	20.6	21.3
	720	22.6	24.3	21.4	20.7
	870	20.7	21.4	19.4	19.7
	1008	19.9	19.7	22.1	20.0①

续表

老化温度/℃	老化时间/h	剪切强度/MPa			
		-60℃	20℃	200℃	232℃
200	0	23.2	23.2	22.9	23.3①
	100	22.0	22.4	24.6	20.4①
	334	21.9	22.9	16.8	15.1
	503	21.4	22.7	15.6	18.7
	855	18.6	18.9	13.6	15.9
	1000	18.1	18.6	14.8	14.8

① 试片全部断。

表 6-27 其他老化试验对粘接性能的影响

老化试验	时 间	剪切强度/MPa		
		20℃	200℃	232℃
空白	0	22.4	22.1	20.7
水煮	72h	23.1	23.4	21.7
湿热老化	1000h	22.1	21.4	20.7
库房老化	5 年	23.4	22.4	22.1
大气老化	3 年	22.7	22.1	20.1

(4) 效果 作为双马来酰亚胺改性无溶剂环氧胶黏剂的 J27H 胶，具有优异的基本性能及良好的综合性能，这是一种耐热而实用的胶黏剂。

6.2.4 半湿固化无溶剂环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)/4,5-环氧环己烷/1,2-二甲酸二缩水甘油酯(TDE-85)(2.6：1：1)	100
四氢邻苯二甲酸酐(异构化 THPA)	20
间苯二胺(*m*-PDA)	10～15
环氧丙烷丁基醚(501 稀释剂)	10～20
其他助剂	适量

(2) 制备方法 按配方称量，使用时将物料投入混合机中进行充分搅拌，混合均匀后，出料即可使用。

(3) 性能 见表 6-28 和表 6-30。

表 6-28 环氧树脂体系的力学性能

性能	体系	
	JM9812	JM9823
固化体系	THPA/EMI-2,4	*m*-PDA/EMI-2,4
拉伸强度/MPa	70.50	100.0
断裂伸长率/%	2.10	1.64
拉伸模量/GPa	3.68	—
弯曲强度/MPa	85.48	215.0
弯曲模量/GPa	3.46	—
压缩强度/MPa	106.87	223.0
冲击强度/(kJ/m^2)	10.86	16.17

注：表中所列数据离散系数为5%～8%。

表 6-29 S-100 增强改性环氧的力学性能

性能	体系			
	JM9812	JM9823	JM9823.1	JM9823.2
拉伸强度/MPa	438.72	430.54	305.77	403.87
拉伸模量/GPa	18.54	18.11	13.68	18.13
弯曲强度/MPa	559.11	576.36	251.43	541.74
剪切强度/MPa	54.17	65.29	20.50	59.93

注：表中数据离散系数为4%～12%，板材含胶量在30%～35%；JM9823.1中加入丙酮作稀释剂；JM9823.2中加入501# 活性稀释剂。

表 6-30 环境对材料剪切强度的影响　　单位：MPa

体系	环境条件		
	(25±2)℃	(65±2)℃/72h	(−30±2)℃/72h
JM9812	54.17	50.80	55.86
JM9823	65.29	55.62	64.79
JM9823.2	59.93	52.31	62.48

(4) 效果　无溶剂中温固化环氧树脂胶黏剂是顺应环保发展而研制的新型胶黏剂，不仅可改善环境质量，而且力学性能有大幅度提高。采用脂环族三官能度环氧树脂改性双酚A型环氧树脂，促进剂催化酸酐实现中温固化。树脂体系对纤维的湿润性好，常温条件下纤维增强树脂的弯曲强度为559.11MPa，剪切强度为54.17MPa；湿热环境下［(65±2)℃/12h］的剪切强度为50.80MPa；通过电子扫描

电镜分析其断口微观结构均匀致密，而且破坏形式为韧性断裂。

6.2.5 防腐耐酸无溶剂环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

组分	材料	配比/质量份	组分	材料	配比/质量份
A组分	E-44环氧树脂	100	A组分	云母粉	20
	F-44环氧树脂	40		二氧化钛	15
	环氧氯丙烷	20～25	B组分	T-31固化剂	45
	滑石粉	18		低分子量聚酰胺	3
	石英粉	35		KH-550偶联剂	2

(2) 制备工艺　将环氧树脂等填料及活性稀释剂组成A组分，固化剂、固化促进剂及偶联剂组成B组分。配胶时，先将环氧树脂加热到30～40℃，加入填料，并搅拌均匀，如有需要可加入活性稀释剂，搅拌10min。A、B组分的配方比例，一般原则是：冬季，A∶B=3∶1；其他季节A∶B=3.5∶1。

(3) 性能

① 不同基材上所得胶层的剪切强度见表6-31。

表6-31　不同基材上胶层的剪切强度

材　料	固化条件	测试条件	性能指标/MPa
马口铁	20℃/5h	常温	17.5～19.6
	10℃/8h	10℃	7.7～8.4
	10℃/24h	10℃	12.7～13.6
	10℃/数天	10℃	16.5～16.7
铝板	10℃/24h	10℃	14.6～15.7
铅-乙丙橡胶	10℃/24h	10℃	16.7～17.5
ABS-乙丙橡胶	10℃/24h	10℃	10.8～11.6

由表6-31可以看出，该胶层在10℃固化24h后的粘接强度已基本达到要求（大于10MPa）；ABS-乙丙橡胶的粘接强度相对较小，其原因是乙丙橡胶与ABS的极性均很小，不易与胶液形成化学键结合。胶层的粘接强度随着胶层固化时间的延长、固化程度的提高而提高。

② 胶层的耐酸性能指标见表6-32。

表 6-32 胶层的耐酸性能指标

材 料	固化条件	浸泡前性能/MPa	浸泡时间/d	浸泡后性能指标/MPa	表观现象
马口铁	10℃/24h	12.7～13.6	10	14.5～15.3	无变化
铝板	10℃/24h	14.6～15.7	10	16.4～17.5	无变化
ABS-乙丙橡胶	10℃/24h	10.8～11.6	10	12.4～13.3	无变化
铅-乙丙橡胶	10℃/24h	16.7～17.5	10	18.3～19.1	无变化

(4) 应用 主要用于铅酸蓄电池的防腐耐酸。

6.2.6 低毒水中固化环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

组分	原材料	配方/质量份	组分	原材料	配方/质量份
A组分	环氧树脂 E-44	100		偶联剂	0～5
	活性稀释剂	0～10		气相白炭黑	0～5
B组分	复合固化剂	20～50		滑石粉	0～30
	钛白粉	0～5			

(2) 制备方法

① 反应机理 低分子聚酰胺是由二聚、三聚植物油式不饱和脂肪酸与多元胺酰胺反应制得。由于结构中含有较长的脂肪酸碳链和氨基，可使固化产物具有高的韧性和粘接力及耐水性，能在潮湿的表面施工，但耐热性比较差。酚醛胺和环氧树脂固化反应主要是环氧基和氨基的交联，可使固化产物具有很强的耐化学品以及机械强度。环氧树脂和复合固化剂的反应产物具有很好的耐水性、高的韧性、粘接力、耐化学品以及高的机械强度。

② 工艺操作

A组分：将环氧树脂 E-44 置于水浴池中加热使其变稀，物料夹套管通蒸汽预热后，用齿轮泵打入高位槽，然后进行包装。

B组分：按配方量准备好各物料，将液体、固体物料依次投入反应釜，开蒸汽加热至 70～90℃，并搅拌均匀，检验合格后包装。

③ 施工方法 施工工件表面应干净、无油污。A和B组分按比例混合搅拌均匀，用多少配多少，配胶后 1h 内用完。在少水的表面中涂胶，涂胶后即可进行黏合。施加一定的压力 1h 初固化，24h 完

全固化。用稀释剂调节胶的黏度，稀释剂的用量一般不超过树脂量的10%。

④ 试片制备　取5对铝合金片，先用0号砂纸打磨用于粘接的一面，用丙酮清洗后，再以水冲洗净，然后在65～70℃处理液中浸泡10～15min，用水冲洗干净、冷却，备用。

按 $m(A):m(B)=2:1$ 快速调匀胶液后，均匀涂在处理过的合金片搭接面上，粘接成试样。将试样置于（25±5)℃水下（水面距试样高度不低于29mm），用质量为270g的铁块加压，固化72h。

(3) 性能　复合固化剂配比与固化时间对性能的影响见表6-33和表6-34。

表6-33　复合固化剂配比对剪切强度的影响

m(低分子聚酰胺)：m(酚醛胺)	剪切强度/MPa	m(低分子聚酰胺)：m(酚醛胺)	剪切强度/MPa
3∶1	3.70	3∶4	4.22
3∶2	3.87	3∶5	4.13
3∶3	6.55		

表6-34　固化时间对性能的影响

时间/h	4	8	12	16	20	24	28
剪切强度/MPa	1.9	3.3	4.8	5.7	6.2	6.6	6.5

(4) 应用与效果

① 低分子量聚酰胺和酚醛胺质量比为1∶1时，固化时间为24h，稀释剂的质量分数为8%（以环氧树脂为基准)，胶黏剂的剪切强度最大。

② 水中固化环氧胶特别适用于纸张、木材、玻璃、玉石、陶瓷、金属、硫化橡胶、皮革以及某些塑料的粘接。此胶黏剂强度较高，无毒性，耐水、酸、碱性好。该胶黏剂能在水中使用，已实现了工业化生产。

6.2.7　酚醛/有机硅改性柔性环氧低毒胶黏剂

(1) 原材料与配方

原材料	配方/%	原材料	配方/%
柔性环氧树脂	100	酚醛改性乙二胺	110
稀释剂	5～10	其他助剂	适量
活性填料	5～10		

(2) 制备方法

① 改性胺类固化剂的制备　按比例酚：醛：胺＝5：4：3，分别量取一定量的苯酚、甲醛、脂肪胺，将苯酚加入反应釜中混均匀，加入甲醛，搅拌，控制温度为55℃±5℃，保温1～1.5h，用滴液漏斗滴加脂肪胺1.5～2h，控制温度在60℃，滴加完毕后再升温至70℃，保温1h，然后升温至沸腾，回流1h左右再降温。将产品转移至克氏蒸馏瓶中，进行减压蒸馏，控制温度在70～80℃，压力为0.096～0.098MPa，当产物折射率为1.5500～1.5600时停止减压蒸馏，取样分析各项指标合格即可放料。

② 活性无机填料的制备　按比例钛白粉：高岭土＝1：1称量一定量的钛白粉、高岭土，混匀，置于马弗炉中高温煅烧，温度为1000℃，0.5h后取出，冷却，研碎，过220目筛。

③ 柔性环氧树脂的制备　柔性环氧树脂的配制，端羟基液体丁腈橡胶（HTBN）和有机硅树脂用量SiR不宜太大，也不宜太小，按比例为HTBN：E-44：SiR＝40：(80～150)：30。分别取一定量的HTBN、E-44、SiR，置于四口烧瓶中，用磁力搅拌器充分混匀，并控制温度于200℃反应1.5h，即可制得柔性环氧树脂。

④ 胶黏剂的制备　环氧树脂的产品中加入E-44环氧树脂理论量110%的改性胺类固化剂，E-44环氧树脂理论量10%的环氧丙烷稀释剂，E-44环氧树脂理论量10%的活性无机填料，混匀后，粘接试片，室温固化24h，测剪切强度和剥离强度。

(3) 性能　产品性能见表6-35～表6-37。

表 6-35　酚醛改性胺类固化剂产品的物理性能

脂肪胺	产品外观	折射率	黏度
多乙烯多胺	黏稠淡黄色不透明液体	无法测	很大
二乙烯三胺	橙黄色黏稠透明液体	1.6888	大
乙二胺	橙黄色黏稠透明液体	1.5579	适中

表 6-36 胶黏剂剪切强度和剥离强度值

强度	温度/℃	E-44 加入量/份		
		80	100	150
剪切强度/MPa	27	5.3	15.5	12.0
	100	5.0	14.5	10.5
	150	4.2	10.8	7.8
剥离强度/(kN/m)	27	2.7	5.8	4.0
	100	2.5	5.0	3.5
	150	2.0	4.5	3.2

注：表中 100℃和 150℃指的是室温固化后，加热 10h 再测相应的强度。

表 6-37 加入稀释剂胶黏剂剪切强度和剥离强度值

强度	温度/℃	加稀释剂	无稀释剂
剪切强度/MPa	27	16.0	15.5
	150	11.8	10.8
剥离强度/(kN/m)	27	6.0	5.8

(4) 应用　该胶黏剂可用于室温或 100～150℃的高温环境。

6.2.8 电子元件封装用低毒环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

原材料	配方/%	原材料	配方/%
618 环氧树脂	100	C-9 固化剂	20～22
3193 不饱和聚酯	20～30	其他助剂	适量
400 目活性硅微粉	100		

(2) 制备方法　按配方比例严格称料，在混合器中将环氧树脂、不饱和聚酯与填料充分浸润，并在 50℃±5℃下混合 2h，使其充分混合均匀。

备好浇注模具，并在 50℃±5℃下预烘干 2h，端封线圈应在 100℃±5℃下烘干 2h。

在胶黏剂中按比例混入固化剂，待混合均匀后立即浇注，灌注后，使灌注物在室温固化 4h 以上，然后在 100℃±5℃下固化 4h 即可。

(3) 性能　该浇注胶黏剂毒性小，施工方便，工艺性能优良，电

绝缘强度高，耐高低温，耐化学药品性能良好，机械强度高。

（4）应用　可用于变压器、滤波器、线圈等电子元器件的低温封装。

6.2.9　无溶剂环氧胶黏剂系列配方

（1）耐湿性无溶剂环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	石棉粉(200目)	20
邻苯二甲酸二丁酯	15～20	乙二胺	5～7
石英粉(200目)	50	其他助剂	适量

（2）金属粘接用无溶剂环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	多乙烯多胺	10～15
邻苯二甲酸二丁酯	10～15	铁粉	40～50
聚酰胺(650)	15～25	其他助剂	适量

（3）耐磨耗处粘接用无溶剂环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-49)	100	二硫化钼(200目)	10～15
聚硫橡胶	20～30	聚四氟乙烯粉(200目)	2～5
二乙烯三胺	10～15	其他助剂	适量
促进剂	1～2		

（4）电器安装用无溶剂环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	石英粉(200目)	40～60
聚硫橡胶	10～30	其他助剂	适量
己二胺	5～15		

（5）磁性材料粘接用无溶剂环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	磁粉(300目)	20～40
六氢邻苯二甲酸酐	50～60	其他助剂	适量
聚壬二酸酐	10～20		

（6）电极组装用无溶剂环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	二氧化硅粉(200目)	30
丁腈橡胶	20	其他助剂	适量
潜伏型固化剂	5～15		

（7）仪表组装用无溶剂环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	2-甲基咪唑	2～4
邻苯二甲酸二丁酯	5～6	石英粉(200目)	30～50

其他助剂	适量		

(8) 电池组装用无溶剂环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	石墨粉(300目)	2～4
邻苯二甲酸二丁酯	10～15	石英粉(200目)	3～5
二乙烯三胺	5～6	其他助剂	适量

(9) 变压器组装用无溶剂环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	羰基铁粉(200目)	300～500
顺丁烯二酸酐	20～30	其他助剂	适量

(10) 低毒环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	苯基二丁脲	10～20
液体丁腈橡胶	10～30	白炭黑	1～2
双氰胺	10	其他助剂	适量

(11) 无毒环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	4,4′-二氨基二苯基甲烷	50
聚硫橡胶	10～20	其他助剂	适量

(12) 无溶剂环氧胶黏剂配方1（单位：质量份）

环氧树脂	70	金刚砂(300目)	80
尼龙	30	石英粉(250目)	50
邻苯二甲酸二丁酯	10～20	乙二胺	10

(13) 无溶剂环氧胶黏剂配方2（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	石英粉(200目)	30
尼龙	30～40	其他助剂	适量
三乙醇胺	10～15		

(14) 无溶剂环氧胶黏剂配方3（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	70	双氰胺	10
环氧树脂(F-44)	30	白炭黑	10～20
聚硫橡胶	10～20	其他助剂	适量
聚醚树脂	10～20		

(15) 高粘接强度无溶剂环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	三氧化二铝粉(250目)	60
液体丁腈橡胶	20	多乙烯多胺	10
磷酸二甲酚酯	15	其他助剂	适量

(16) 柔软性良好的无溶剂环氧胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分

环氧树脂(E-51)	100	聚乙烯醇缩丁醛	20

B组分

聚酰胺(650)	100	无水乙醇	100
偶联剂(KH-550)	1～2	其他助剂	适量

A组分∶B组分=2∶1。

6.3 光固化环氧胶黏剂

6.3.1 紫外光固化胶黏剂

(1) 原材料与配方

① 主要原料

丙烯酸E-44环氧树脂(树脂Ⅰ)

改性丙烯酸环氧树脂(树脂Ⅱ)

偶联剂KH-570

丙烯酸-2-羟乙酯(HEA)

丙烯酸丁酯(BA)

引发剂:安息香双甲醚

国外胶C

② 胶黏剂的配方组成(单位:质量份)

胶黏剂	树脂Ⅰ	树脂Ⅱ	BA、HEA等	KH-570	引发剂	其他助剂
A1胶	35	0	50	0	3	5
A2胶	35	0	50	2	3	5
A3胶	35	0	50	4	3	5
A4胶	35	0	50	6	3	5
A5胶	35	0	50	8	3	5
A6胶	35	0	50	10	3	5
B1胶	35	0	50	6	3	5
B2胶	35	5	50	6	3	5
B3胶	35	10	50	6	3	5
B4胶	35	15	50	6	3	5
B5胶	35	20	50	6	3	5
B6胶	35	25	50	6	3	5
B7胶	35	25	50	6	3	5

(2) 制备方法 按配方称量物料，投入反应釜中，在一定温度下反应一段时间，待反应充分，各组分混合均匀后，便可出料包装备用。

(3) 性能

① 国外胶C和自制胶在外观上均为琥珀色，国外胶C的压剪强度为9MPa，耐水煮时间为20h；自制胶的压剪强度为9MPa，耐水煮时间为27h。

② 偶联剂KH-570的加入能显著提高胶的压剪强度，但会使耐水性下降，适宜添加量为5%（质量百分比）左右。

③ 改性丙烯酸环氧树脂能略提高胶的压剪强度，非常显著地改善胶的耐水性，适宜添加量为17%～20%。

6.3.2 碘鎓盐引发的环氧-丙烯酸酯复合光敏胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	50～80	二苯基碘鎓六氟磷酸酯	3～5
丙烯酸环氧型乙烯基酯树脂(AE)	50～20	(DPE·PF_6)	
		其他助剂	适量

(2) 制备方法

① 光敏组成物的制备 按一定比例混合两种光敏预聚物，添加3%～5%的DPI·PF_6或按要求添加适量增感剂DA，加热到60℃使其完全熔融并混合均匀后，便可包装备用。

② 光固化 用涂布器将配好的光敏组成物涂布在干燥、光洁的玻璃板上，置于GG2-500W高压汞灯下15cm处曝光，得到不同光照时间的固化薄膜，待测性能。将预粘件涂胶后粘接在一起，透明一面曝光固化后测粘接强度或耐水性。

(3) 性能

黏度(20℃)/mPa·s	8000	粘接强度/MPa	
固化时间/s	<5	玻璃与玻璃粘接	20
玻璃化温度(T_g)/℃	30.6℃	玻璃与金属粘接	26
		耐沸水蒸煮性/h	>24

(4) 效果 环氧E-51与丙烯酸酯AE复合树脂作为光固化胶黏剂和密封胶应用，可充分显示环氧树脂光固化程度高和丙烯酸酯固化

物柔韧性好，耐水煮沸，对玻璃、金属等表面粘接力强的综合特点。这种光固化复合胶具有黏度低，固化干燥时间短，粘接层剪切强度高，玻璃化温度低，耐水煮沸性好的优点，可作为新型 UV-固化胶黏剂用于玻璃与玻璃、玻璃与金属、聚酯薄膜与其他材料之间的粘接，也可作为光固化密封胶，用于精密电子器件与机械器件之间的防水密封、粘接、快速定位，具有广阔的应用前景。

第7章 环氧专用胶黏剂

7.1 金属、塑料、橡胶粘接专用胶黏剂

7.1.1 金属粘接用环氧/橡胶类胶黏剂

(1) 原材料与配方

组成	用量/质量份	组成	用量/质量份
E-51 环氧树脂	100	氧化铝粉(29μm/2.54cm,900℃灼烧 2h)	50
丁腈橡胶(丁腈-40)	4		
磷酸三甲酚酯	1.5	三亚乙基三胺	12.5

(2) 制备方法　按配方顺序将各组分加入制胶容器中，搅拌均匀即可。

(3) 性能　用丁腈橡胶改性环氧树脂胶黏剂，其冲击强度和耐热性能均有所提高。

7.1.2 金属粘接用环氧/酚醛胶黏剂

(1) 原材料与配方

组成	用量/质量份	组成	用量/质量份
E-42 环氧树脂	100	间苯二酚(交联剂)	7.5～10
氨酚醛树脂	22.5～50		

(2) 胶黏剂的配制

① 氨酚醛树脂的制造　在装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的三口烧瓶中，按苯酚：甲醛液＝1：1 的比例加入熔化了的苯酚和37%的甲醛溶液，再加入氨水 6 份，搅拌升温至开始回流时起计算时

间，反应25～45min后停止。在0.08～0.09MPa真空度下脱水，瓶内温度升至87～90℃时停止脱水。

② 胶液配制　将环氧树脂和氨酚醛树脂及其他成分按配方顺序加入制胶容器，搅拌均匀即可使用。

③ 固化条件　胶黏剂配制好后涂刷在预热的被粘面上，置于80℃烘箱中加热固化30min使胶预固化，并排出产生的水分。然后将被粘物粘接，加0.3～0.5MPa的压力，放入烘箱升温固化。升温方式为：105℃下预热60min，然后在60min内由105℃升至150℃，于150℃保温10h，最后自然冷却而成。

(3) 性能　环氧树脂采用酚醛树脂改性之后，耐热性明显提高。但也带来一些缺点，如胶黏剂的固化时间延长，而且胶层具有酚醛树脂的脆性。所以该胶黏剂不适宜在受冲击或剥离力的情况下使用。

7.1.3 金属粘接用环氧/缩醛改性胶黏剂

(1) 原材料与配方

组成	甲组分/质量份	乙组分/质量份
E-51环氧树脂	100	
聚乙烯醇缩丁醛	20	
200# 低分子聚酰胺		100
KH-550(γ-氨丙基三乙氧基硅烷)		2
无水乙醇		12

(2) 制备方法　将甲乙两组分分别配制包装，按100∶250的配比混合均匀即可使用。

(3) 性能　可直接粘接、室温固化，粘接强度高。

7.1.4 金属粘接用聚氨酯/环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

原料	配方A	配方B	配方C	配方D
CYD-128环氧树脂	70	60	63	62
HTBN	—	—	7	7
KH-550	—	—	—	1
NC-1固化剂	30	40	30	30

(2) 制备方法　将环氧树脂与端羟基液体丁腈橡胶按比例混合配制成A组分，室温固化剂和偶联剂按比例混合配制成B组分。然后将A、B组分按比例混合均匀即配制出底胶。

(3) 性能　对上述A、B、C、D四种配方配制的改性环氧树脂胶黏剂进行的性能测试表明，B、C配方的拉伸剪切强度分别达到14.3MPa和19.8MPa，180°剥离强度（聚氨酯橡胶/不锈钢）因在测试中聚氨酯橡胶胶条断裂而未被剥离开，测定值都大于11.0kN/m。由此可见，B、C配方改性环氧树脂胶黏剂用于浇注型聚氨酯橡胶与不锈钢的粘接比较理想，其中C配方性能最好。

将如此设计的C配方改性环氧树脂胶黏剂与异氰酸酯胶黏剂(JQ-6)、氯化橡胶/异氰酸酯-氯丁橡胶/异氰酸酯胶黏剂（CIR/PI-CR/PL）进行了性能对比，见表7-1。

表7-1　三种胶黏剂的粘接性能

胶黏剂名称	180°剥离强度/(kN/m)
JQ-6①	6.50
CIR/PI-CR/PI②	14.4～16.0
C配方	>11.0,未剥离开,聚氨酯橡胶条断

① 钢与浇注聚醚型聚氨酯橡胶粘接。
② 钢与浇注型聚氨酯橡胶粘接。

由表7-1可见，C配方改性环氧树脂胶黏剂的180°剥离强度测定值比JQ-6胶黏剂的大。由于聚氨酯橡胶胶条断裂而未被剥离开，可以断定它的粘接强度高于此测定值，具有较好的粘接性能。

7.1.5 金属粘接用环氧/丁腈胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：g）

E-51环氧树脂	100	间苯二胺	13
JYL-121聚硫橡胶	20	二乙烯三胺	1
邻苯二甲酸二丁酯	15	滑石粉	40

(2) 制备方法　按配方称量好各个组分，置于干净的容器中，加热到70℃左右，使间苯二胺全部熔化后，搅拌均匀即可使用。

(3) 性能　所谓粘接点焊是指焊点周围充入胶液（先焊后粘）或

者是粘接后再辅以点焊（先粘后焊），满足上述粘接点焊目的就是粘接点焊胶黏剂。以上述配方的点焊胶黏剂其使用温度为−40～60℃，适用铝合金先粘后焊再固化。

粘接方法与一般环氧胶黏剂相同，粘接后于80℃固化3h。

粘接铝合金剪切强度：

室温	>17.65MPa	不均匀扯离强度	166.7N/m
60℃	>13.71MPa	点焊强度	>6864.66N/(3cm×3cm)
100℃	>11.28MPa		

7.1.6 铝合金粘接用环氧胶黏剂

(1) 快速固化胶黏剂（单位：质量份）

A组分：

环氧树脂	100	炭黑	0.1
硅粉	60	石棉	3

B组分：

聚硫醇(Dion 3-800 LC)	75	硅粉(Imsil A-10)	50
聚酰胺(Dion modifier 38)	12	二氧化钛	10
叔胺(Dion EH-30)	8	石棉	4

固化条件为24℃×8min，铝-铝剪切强度（24℃）为1.5MPa。

(2) 单组分胶黏剂

环氧树脂	100	矾土	25
镓酸盐(Bentone 34)	25	双氰胺	6

固化条件为177℃×(1～1.5)h，铝-铝剪切强度（25℃）为1.8MPa。

7.1.7 塑料粘接用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

组成	甲组分	乙组分	组成	甲组分	乙组分
环氧树脂	100	—	偶联剂	—	2
聚硫橡胶	60	—	促进剂	—	5
石英粉(53μm)	54	—	石英粉(53μm)	—	12
白炭黑	1.8	—	白炭黑	—	0.4
701固化剂	—	36			

（2）制备方法　将甲、乙两组分按（2～2.5）：1的比例配制。固化条件：20℃×10h 达到使用强度，24h 完全固化。

（3）性能　固化速率较快，粘接性好，接头密封性好，抗震性强。

（4）用途　可用于聚碳酸酯（PC）、硬质聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、ABS 树脂等非金属材料及金属的粘接，也可用于有机玻璃-铝合金、聚碳酸酯-铝合金、ABS 树脂-铝合金的粘接等。使用温度一般不大于 60℃。

7.1.8 硬质 PVC 管材用环氧树脂胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：质量份）

组成	甲组分	乙组分
双酚 A 环氧树脂	100	
液体端羧基聚丁二烯	20～30	
105 缩胺	—	适量

（2）制备方法　将甲、乙两组分分别配制包装，使用时的配比是甲：乙＝（1.5～2）：1。

（3）性能　此胶黏剂毒性小，其粘接性能见表 7-2。

表 7-2　硬质管材用环氧树脂胶黏剂的性能

被粘物	测试条件	剪切强度/MPa
PVC-PVC	室温	4.3～6.0
ABS-ABS	室温	5.3～7.8
PS-PS	室温	材料断
PMMA-PMMA	室温	材料断
PC-PC	室温	材料断
PVC-钢	室温	8.1～10.3

（4）用途　主要用于聚氯乙烯等硬质管材塑料的粘接，也可用于塑料［ABS 树脂、聚苯乙烯（PS）、聚氯乙烯（PVC）、聚碳酸酯（PC）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）］与金属的粘接。

7.1.9 玻璃钢粘接用环氧树脂胶黏剂

（1）原材料与配方　见表 7-3～表 7-7。

表 7-3 玻璃钢与金属粘接用环氧树脂胶黏剂的配方

组 成	用量/质量份	组 成	用量/质量份
E-51环氧树脂	100	气相二氧化硅	2～5
液体羧基丁腈橡胶	16	2-乙基-4-甲基咪唑	8
氧化铝粉	25		

表 7-4 聚酰亚胺、玻璃钢粘接用环氧树脂胶黏剂的配方

组 成	用量/质量份	组 成	用量/质量份
W-95 环氧树脂	100	正硅酸乙酯	2
液体羧基丁腈橡胶	20	间苯二胺	28
聚乙烯醇缩丁醛	15	过氧化二异丙苯	0.5

表 7-5 玻璃钢粘接用 KH-511 环氧树脂胶黏剂的配方

组 成	用量/质量份	组 成	用量/质量份
E-51 环氧树脂	100	间苯二胺	14
液体丁腈橡胶-40	18～20	2-乙基-4-甲基咪唑	4

表 7-6 玻璃钢和热固性塑料粘接用 KH-512 环氧树脂胶黏剂的配方

组 成	用量/质量份	组 成	用量/质量份
E-51 环氧树脂	100	647 酸酐	80
液体丁腈橡胶	20	2-乙基-4-甲基咪唑	2

表 7-7 玻璃钢粘接用 MS-1 环氧树脂胶黏剂的配方

组 成	用量/质量份	组 成	用量/质量份
E-44 环氧树脂	100	MS-1 微胶囊	38
JLY-121 聚硫橡胶	10		

(2) 制备方法 按各配方将固化剂加入到环氧树脂和其他组分中，充分搅拌混合均匀即可。

(3) 性能 按表 7-3 配制成的胶黏剂韧性好。按表 7-4 配制成的胶黏剂可高温（150℃）固化，使用温度为－70～200℃。按表 7-5 制成环氧树脂胶黏剂的耐老化性好。按表 7-6 和表 7-7 制成的胶黏剂粘

接强度高，可高温固化。表 7-6 制成的胶黏剂其长期使用温度为−60～100℃，短期为 150℃。

7.1.10 泡沫塑料粘接用环氧树脂胶黏剂

(1) 原材料与配方 见表 7-8～表 7-10。

表 7-8 泡沫塑料与金属粘接用 HY-916 环氧树脂胶黏剂

组　　成	用量/质量份	
	甲组分	乙组分
D-17 环氧树脂	100	
聚乙烯醇缩丁醛	30～50	
乙醇	适量	适量
草酸		15

注：甲组分：乙组分＝（130～150）：15。

表 7-9 室温固化 YY-921 环氧树脂胶黏剂

组　　成	用量/质量份	
	甲组分	乙组分
711 环氧树脂	100	—
环烷酸钴	0.2	—
46%过氧化环己酮乙醇溶液	—	3.75

表 7-10 聚苯乙烯泡沫塑料与钢板粘接用环氧树脂胶黏剂

组　　成	用量/质量份	组成	用量/质量份
E-42 环氧树脂	100	生石灰(150μm)	60
乙二氨基甲酸酯	15	水	10
石英粉(75μm)	20		

(2) 制备方法 按各配方的配比量混合均匀即可。

(3) 性能 这类胶黏剂的突出特点是毒性低、用途广、粘接性好等。

(4) 用途 可用于泡沫塑料自身或泡沫塑料与金属的粘接，YY-921 胶黏剂还可用于 PMMA、硬 PVC 的粘接。

7.1.11 玻璃钢高压断路器灭弧筒与铝材粘接用环氧树脂胶黏剂

(1) 原材料与配方 见表7-11～表7-14。

表7-11 环氧树脂胶黏剂配方(一)

组成	用量/质量份	组成	用量/质量份
环氧树脂(E-44) 聚酰胺树脂(650)	100 50	氧化铝粉末	130

注:该配方室温固化24h。

表7-12 环氧树脂胶黏剂配方(二)

组成	用量/质量份	组成	用量/质量份
环氧树脂(E-44)	100	石英粉(53μm)	100
二丁酯	10	乙二胺	8

注:使用时室温下静置固化48h以上。

表7-13 环氧树脂胶黏剂配方(三)

组成	用量/质量份	组成	用量/质量份
环氧树脂(E-44)	100	邻苯二甲酸酐	45
二丁酯	15	石棉粉(120～75μm)	50

表7-14 环氧树脂胶黏剂配方(四)

组成	质量/g	组成	质量/g
环氧树脂(E-44)	100	501活性稀释剂	6
二甲基咪唑	5	石英粉	100

(2) 制备方法

① 配方(一)的配制工序为:按配方将环氧树脂和聚酰胺树脂混合均匀,然后加入氧化铝粉,搅拌均匀即可使用。

② 配方(二)、配方(四)的配制工序为:按配方将各组分顺序放入容器内搅拌均匀即可。

③ 配方(三)的配制工序为:将称好的环氧树脂和二丁酯混合加热至80℃,然后加入称好的石棉粉(经120℃,2h烘干处理),搅拌并加热至128℃,再加入称好的邻苯二甲酸酐,搅拌均匀至固化剂完全熔化,停止加热,待无气泡时开始涂刷。

(3) 性能　胶黏剂不但在常温下可达到产品技术要求（13t 力），而且其热老化、冷热循环性能均可满足使用需求。

7.1.12　环氧/聚氯乙烯胶黏剂

(1) 原材料与配方

组成	用量/质量份	组成	用量/质量份
E-51 环氧树脂	100	环己酮	34
聚氯乙烯树脂	3	多亚乙基多胺	15
邻苯二甲酸二辛酯	3		

(2) 制备方法　按配方顺序加入制胶容器中，搅拌均匀即可使用。

(3) 性能　该胶黏剂具有粘接性能良好、用途广等特点。

(4) 用途　环氧/聚氯乙烯胶黏剂可用于聚氯乙烯与金属、聚氯乙烯与聚氯乙烯以及泡沫塑料间的粘接。

7.1.13　橡胶粘接用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

组成	用量/质量份	
	配方 1	配方 2
E-51 环氧树脂	100	100
液体丁腈橡胶-40	18～20	
端羧基液体丁腈橡胶		25～35
2-乙基-4-甲基咪唑	4	10
间苯二胺	14	
二氧化硅(气相法)		0～2

(2) 制备方法　按配方量称量，将环氧树脂、液体丁腈橡胶-40、2-乙基-4-甲基咪唑混合均匀，再加入间苯二胺，混合搅拌均匀即成。

(3) 性能与用法　本品具有很强的粘接性能和耐介质性能，韧性好，适合于橡胶的粘接。

用配好的胶涂刷在事先预热到 60℃的被粘物的两表面上，在 80℃烘箱中烘烤 30min；然后加 0.49MPa 的压力，再放入烘箱中升温固化，在 105℃固化 1h。

7.1.14 橡胶粘接用环氧65-01胶黏剂

(1) 原材料与配方

组分	原料	用量/质量份	组分	原料	用量/质量份
甲组分	E-51环氧树脂	100	甲组分	三氧化二铝(300目)	50
	丁腈橡胶-40	4	乙组分	间苯二胺	15
	磷酸三甲酚酯	15			

甲组分：乙组分＝100：8.87。

(2) 制备方法 按配方量称量，投入混胶机中混合一段时间，待混合均匀后，便可出料包装备用。

(3) 性能指标 65-01胶黏剂用于橡胶与金属、玻璃钢的粘接，其粘接性能见表7-15。

表7-15 65-01胶黏剂对橡胶与金属等的粘接性能

粘接材料	拉伸强度/MPa	剥离强度/(N/cm)
钢-50%天然胶+50%软丁苯胶	4.2～6.3	—
钢-30%顺丁胶+70%天然胶	5.9～6.3	80～90
钢-30%丁苯胶+70%天然胶	4.3～5.5	80～90
钢-丁苯橡胶	5.5～9.5	70～90
铝-丁苯橡胶	—	60
玻璃钢-丁腈橡胶	—	160～200

7.2 环氧密封胶黏剂

7.2.1 中温固化单组分环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方(单位：质量份)

环氧树脂(618)	100	有机脲	7.0
端羧基丁腈橡胶(CTBN)	20	炭黑	10
双氰胺	5.0	消光粉(OK-40)	适量

(2) 制备方法 按配方比例称量，先将环氧树脂与羧基丁腈橡胶加入反应釜中进行反应，再加入其他组分，在一定温度下反应充分后，便可出料，包装分用。

(3) 性能 中温固化单组分环氧密封胶多用于电子行业印刷线路

的封装，其性能要求如下。

① 120℃/30min 中温固化；

② 凝胶速率快，固化胶膜无光；

③ 胶液黏度低，易施工；

④ 贮存期大于三个月。

胶黏剂的主要性能见表 7-16。

表 7-16 胶黏剂的主要性能

项目	性能	项目	性能
外观	黑色膏状物	拉伸强度/MPa	24.5
黏度(25℃)	23Pa·s	剪切强度/MPa	17.8
固化条件	120℃/30min	贮存期(25℃)/月	>3

注：粘接材料为铝/铝。

(4) 效果

① 环氧树脂-双氰胺-有机脲固化体系的最佳配比为 100：5：7，贮存期达三个月以上，可在 120℃/30min 条件下迅速固化。

② 选用微粉蜡和气相二氧化硅复合消光剂可使固化后的胶膜表面无光；胶黏剂黏度低，触变性低，易于施工操作。

③ 该环氧胶黏剂综合性能优良，用于集成电路的软封装可取得满意的应用效果。

7.2.2 电池封装用环氧密封胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A 组分

原材料	XKJ 胶	B311 胶
双酚 A 环氧树脂(CYD-128)	100	100
改性环氧树脂	20～30	20～30
稀释剂	10～20	12～18

B 组分

原材料	XKJ 胶	B311 胶
XKJ(B)固化剂	40～50	—
R311(B)固化剂	—	40～50
其他助剂	适量	适量

A组分∶B组分=100∶（40～50）。

（2）制备方法　按所设计的配料比，在配料容器中，依次称取环氧树脂、稀释剂和固化剂，搅拌均匀，即可实行浇注成型或粘接作业，然后按所定固化条件（温度和时间）进行固化处理。

（3）性能　见表7-17。

表7-17　固化工艺对胶性能的影响

固化条件	剪切强度(ABS-ABS)/MPa	固化条件	剪切强度(ABS-ABS)/MPa
室温/1d	5.87	60℃/2h	7.16
室温/3d	6.15	60℃/4h	6.96
60℃/1h	6.59		

该胶黏剂在室温下固化1d就有较高的使用强度，可转下道工序加工，适当地加热固化则明显地缩短生产周期，并有利于粘接强度的提高。另外，从表中也可以看到25℃/1h或60℃/2h的固化条件已基本达到完全固化的要求，再延长固化时间对粘接强度的提高也不明显。

所制壳盖胶黏剂与同类产品的性能比较见表7-18。

表7-18　所制壳盖胶黏剂与同类产品性能比较

外观		黏度(23℃)/mPa·s		凝胶时间(160℃)/min	适用期(23℃)/min	固化条件/min		剪切强度/MPa	冲击强度/(kJ/m²)	硬度(邵尔D)	吸酸率/%	贮存期/月
A	B	A	B			60℃	25℃					
浅黄色液体	浅黄色液体	2100	480	12～18	20	60～120	24	6.0～8.0	—	74	0.72	3
浅黄色液体	深棕色液体	2100	660	14～22	30	60～120	24	5.0～7.0	≥14	≥75	≤35	6
浅黄色液体	浅黄色液体	700～1100	750～950	12～18	30～35	60～120	24	5.5～6.5	≥7	≥75	≤3.5	6
浅黄色液体	棕色液体	800～1200	300～600	12～18	30～40	60～120	24	6～8	≥14	≥75	≤3.5	6
浅黄色液体	浅黄色液体	6000	55	8～12	10～15		960	5.5	3.7	73	3.7	6

7.2.3　快速固化环氧/聚硫密封胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：质量份）

A组分

环氧树脂(E-51)	10	填料	20～40
液体聚硫橡胶(JLY-124)	90	其他助剂	适量
增塑剂	5～10		

B组分

硫化剂	100	促进剂	1～2
增塑剂	5～10	催化剂	0.1～1.0

(2) 制备方法

① A组分（基膏）的制备

a. 环氧树脂与液体聚硫橡胶的预聚合反应：称取定量液态聚硫橡胶JLY-124置入500mL三口烧瓶中，再加入适量的环氧树脂，水浴加热，保持烧瓶内温度85～90℃，反应1h后，冷却至室温，即制得环氧预聚合液体聚硫橡胶。

b. 按配方称量改性预聚体、增塑剂、填料等于研钵中研磨均匀即得A组分。

② B组分（硫化膏）的制备　按配方称量硫化剂、增塑剂、填料、促进剂、催化剂等于研钵中研磨均匀即得B组分。

③ 双组分密封胶黏剂的制备　将A、B组分按一定配比混合，研磨均匀即得双组分聚硫密封胶。

配比：A组分∶B组分＝10∶1。

(3) 性能　见表7-19～表7-21。

表7-19　环氧树脂改性预聚体制备的密封胶黏剂的力学性能

性　能	环氧树脂用量/质量份				
	0	5	10	15	20
剪切强度/MPa	0.86	0.98	0.90	0.86	0.80
拉伸强度/MPa	0.59	0.74	0.62	0.60	0.54
断裂伸长率/%	196	200	175	172	168
硬度	36	40	32	30	26

表7-20　直接添加环氧树脂制备的密封胶黏剂的力学性能

性　能	环氧树脂用量/质量份				
	0	5	10	15	20
剪切强度/MPa	0.86	0.90	0.88	0.80	0.70
拉伸强度/MPa	0.59	0.69	0.60	0.53	0.42
断裂伸长率/%	196	184	160	152	138
硬度	36	38	30	28	24

表 7-21 不同温度下催化剂的用量与密封胶黏剂力学性能的测试结果

性能	温度/℃					
	−10	0	10	15	20	30
催化剂用量/份	1.54	0.95	0.64	0.48	0.30	0.20
剪切强度/MPa	0.98	1.32	1.40	1.59	1.75	1.82
拉伸强度/MPa	0.74	1.24	1.48	1.69	1.75	1.88
断裂伸长率/%	186	200	207	210	216	230
硬度	38	43	46	50	52	56

(4) 效果

① 首先在高温条件下将环氧树脂与液态聚硫橡胶进行预聚合反应，再采用预聚合产物制备密封胶，可提高密封胶的力学性能，与不加环氧树脂或直接掺入环氧树脂相比，密封胶黏剂的力学性能得到较大改善。

② 采用适量的胺类催化剂不仅可促进聚硫密封胶硫化速率而且还能显著改善密封胶黏剂的性能，因此可通过改变胺类催化剂的用量来调节密封胶在不同温度下（尤其低温条件）的适用期和表干时间，达到最佳施工要求。

7.2.4 环氧点焊密封胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A组分：

环氧树脂 E-51	100	邻苯二甲酸二丁酯(稀释剂)	5～15
还原铁粉,胶体石墨(填料)	30～100		

B组分：

液体聚硫橡胶(增韧剂)	适量
MPDA、650 聚酰胺、DAM(复合胺固体剂)	15～35
间苯二酚(固体促进剂)	适量

(2) 制备方法　该密封胶黏剂为双组分，涂胶施工前将两组分混合，搅拌均匀。B组分在室温高于25℃时为液体，室温降低时黏度变大，甚至析出结晶（使用时可用热水浴加热）。A、B两组分调和后，胶的可使用期在室温为20℃时大于8h，涂胶后24h，胶基本表干，一周后，胶的强度达到最大。

(3) 性能　见表7-22～表7-24。

表 7-22　点焊胶黏剂的耐蚀性

介质	质量变化率/%	介质	质量变化率/%
5%NaCl溶液	0.61	5%NaOH溶液	0.48
3%盐酸溶液	0.46	10#机油	0

表 7-23　点焊胶黏剂的耐热老化性能

老化时间/h	0	250	500	1000
剪切强度/MPa	14.1	13.8	14.5	14.3

表 7-24　点焊接头的焊透率

试样类别	点焊电流/A	熔深/mm	焊透率/%
涂胶	13300	3.10	78.7
涂胶	11800	3.00	76.1
不涂胶	11800	2.40	80.9
不涂胶	13300	2.90	73.6

7.2.5　电话机中继电器底盘用环氧密封胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

原材料	配方1	配方2	原材料	配方1	配方2
E-44	100	100	滑石粉	50	50
PA-650	80	80	白炭黑	10	10
DBP	10	10	三乙醇胺	5	5
丁酮	20	20	乙二胺	0	适量

(2) 制备方法　按配方比例称量，投入反应釜中进行反应，再加入其他组分，在一定温度下反应充分后，便可出料，进行包装。

(3) 性能　见表7-25和表7-26。

表 7-25　不同配方性能测试结果

性能	配方1	配方2	备注
对接强度/MPa			用截面为1cm×1.5cm的塑料标准试验条对接，固化3d后测其拉开强度
PA	2.75	2.10	
PC	2.06	1.63	
PBT	1.82	1.51	

续表

性能	配方1	配方2	备注
邵尔硬度(A)			
43h	66(64)	66(65)	使用LX-77A型橡胶硬度计测定 括号中的数据为下压后10s的读数(后同)
60h	73(70)	68(64)	
72h	77(73)	68(65)	
120h	81(79)	69(66)	
168h	88(85)	71(66)	
10d	81(78)	66(64)	
15d	85(83)	67(64)	
23d	85(82)	67(63)	
43d	86(83)	68(65)	
70d	86(83)	68(65)	
170d	86(84)	66(63)	
500d	87(85)	72(65)	

表 7-26　封胶料硬度

放置时间/d	3	10	30	60	85	170	230
邵尔硬度(A)	69(64)	77(65)	74(63)	73(63)	74(63)	73(64)	75(65)

7.2.6　环氧灌封胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

原材料	用量	原材料	用量
环氧树脂(E-51)	100	N-(β-氨乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅氧烷偶联剂	2.0
间苯二酚双缩水甘油醚(活性稀释剂)	20	笼形β-氨乙基-γ-氨丙基倍半硅氧烷固化剂	20
气相二氧化硅	2.5	固化剂	20
		其他助剂	适量

(2) 制备方法　填料的处理：配制1%的KH-792的无水乙醇溶液10mL，将10g SiO_2 粉末加入其中。待无水乙醇全部挥发后，在120℃左右干燥30min待用。

将胶黏剂各组分按比例混合均匀，于真空干燥箱中常温脱气30min，涂于被粘物表面，于一定压力下固化，固化条件为80℃×2h+120℃×4h，按GJB 772A—1997标准中415.1双剪法测试胶接性能。

(3) 性能 该胶黏剂的玻璃化温度为139℃，140℃以下长期使用可保持高稳定性的粘接性能。老化实验后的胶接性能见表7-27。

表7-27 老化实验后的胶接性能

老化类型	条件	25℃剪切强度/MPa
常温	常规条件	46
热老化	(200±2)℃,72h	43.6
湿热老化	(100±2)℃,RH95%～100%,500h	45

(4) 效果 以笼形β-氨乙基-γ-氨丙基倍半硅氧烷（CAAPOSS）和4,4′-二氨基二苯醚（DDO）为固化剂，间苯二酚缩水甘油酯为活性稀释剂，制备的双酚A型环氧树脂灌封胶具有优异的粘接强度和耐热耐老化性能。数据表明，该胶黏剂对普通碳钢胶接剪切强度可达46MPa以上，200℃恒温72h的保持率为93%以上，热分解起始温度为300℃，正切温度为375℃，是一种热稳定性好、耐高温、黏度低的结构胶黏剂。

7.2.7 电器灌封用耐高温环氧密封胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	聚硫橡胶	20
低分子聚酰胺(650)	20	其他助剂	适量

(2) 制备方法 按配方称取物料，投入混合机中，在一定的温度下进行充分搅拌，待混合均匀后，便可出料包装备用。此胶可作为电器灌封、密封胶黏剂。

(3) 性能

① 胶液为棕色透明的液体，在25℃下黏度为10Pa·s。

② 固化物经浸水试验后，未发现断裂和其他异常情况。

③ 固化物经盐雾试验后，表面平整光滑，未发现其他异常情况。

④ 耐久性试验条件：温度从－28.9～110℃，每次间隔时间为3h，经1200h反复试验未发现断裂和其他异常情况。

(4) 效果

① 环氧树脂、聚硫橡胶和低分子聚酰胺配制的灌封、密封胶黏

剂是一种耐低温（−40℃）、强度高、有弹性、绝缘性能好的电器灌封、密封胶。

② 该胶配制工艺简单、操作方便。

7.2.8 公路视线渗导器密封胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：质量份）

A组分

E-44环氧树脂与711环氧混合型树脂	100	丁腈橡胶	20
		白炭黑和石英粉	适量

B组分

低分子量聚酰胺	100	偶联剂	适量
DMP-30	适量		

（2）制备方法　配好的胶液分A、B组分分装，A组分为基料，B组分为固化剂，使用时按A∶B=1.4∶1进行配制，300g混合料有60min的使用期（25℃）。

固化条件：室温48h或80℃/3h达到最大强度。

（3）性能　见表7-28～表7-30。

表7-28　环氧密封胶黏剂的力学性能

项目	数据	项目	数据
拉伸强度/(kg/cm^2)	193	冲击强度/(kJ/cm^2)	3.21
相对伸长率/%	4	剪切强度/(kg/cm^2)	301
布氏硬度/HBS	5.23	压剪强度/(kg/cm^2)	208

注：$1kg/cm^2=0.098MPa$，下同。

表7-29　环氧密封胶黏剂的耐介质性能（剪切强度）　单位：kg/cm^2

浸泡时间	介质种类	
	水	3%氯化钠水溶液
原始剪切强度	301	301
浸泡30d后	248	237
浸泡220d后	221	227
浸泡300d后	218	219
浸泡400d后	220	212

表 7-30 室温固化不同时间的剪切强度

室温固化时间/h	剪切强度/(kg/cm²)	室温固化时间/h	剪切强度/(kg/cm²)
24	156	72	238
48	244	96	231

80℃/3h 固化物的剪切强度为 $238kg/cm^2$。

(4) 效果　通过选用适当的环氧树脂、固化剂、偶联剂、增韧剂、促进剂、填料等能获得粘接强度高、韧性好、耐水、耐老化性能，突出的工艺适合的环氧密封胶黏剂。它不仅适合视线诱导器的密封粘接，也适合许多金属与金属、金属与非金属的粘接。经过几年现场施工的使用，进一步证明该胶黏剂设计合理，是一种较为理想的密封胶黏剂。

7.2.9 微电子封装用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	石英粉(200 目)	100
固化剂	25	白炭黑	6～10
环氧丙烯丁基醚	20	其他助剂	适量
三乙醇胺	10		

(2) 制备方法

① 配胶　按配方比例称量，投入混胶机中，在一定温度下混合均匀，便可出料，包装备用。

② 封帽工艺流程　首先对胶黏剂各组分进行称量配比，充分搅拌均匀；盖板在涂胶前要进行清洗并烘干以去除灰尘、颗粒、油污和水分；用涂胶机将胶均匀地涂在盖板或管壳的密封区，要严格控制胶层厚度；将盖板和管壳精确对位粘接到一起，放入烘箱固化，固化时要施加一定的压力，以提高粘接强度。对固化后的产品 100%地进行细检和粗检。胶粘封帽工艺流程如图 7-1 所示。

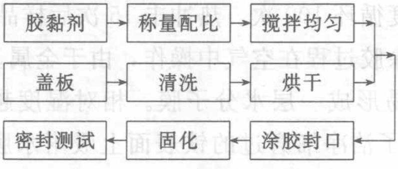


图 7-1　胶粘封帽工艺流程图

(3) 性能

① 对密封胶黏剂的性能要求　对密封胶黏剂的性能主要有以下要求。

a. 在高可靠微电子封装的考核项目中，规定了允许的气密性漏率，所选的胶黏剂要满足气密性的要求。

b. 胶黏剂固化时无挥发物产生，以防止对封装器件造成污染。

c. 固化收缩率小，以减少材料固化应力。

d. 胶黏剂固化物与被粘接材料热膨胀系数匹配，以避免在高低温循环时因膨胀系数相差较大，致使胶黏剂从粘接表面分离或本体出现裂纹的现象。

e. 高粘接强度，固化物有较强的内聚力。

f. 耐化学腐蚀性好，能耐酸、碱、盐、溶剂等介质的腐蚀。

g. 具有优良的电绝缘性能，体积电阻率大于 $1\times10^{15}\Omega\cdot cm$。

h. 耐高温、耐湿，耐高低温交变性能达到考核要求。

② 影响胶粘封帽质量及可靠性的因素

a. 环境湿度　在胶粘封帽过程中发现，湿度对胶粘器件的可靠性有着巨大影响，见表 7-31。

表 7-31　湿度对器件可靠性的影响　　单位：个

湿度/%	数量	封帽后检漏		温度循环 −55～175℃				热冲击 0～100℃15 次		
		He 漏	Fc 漏	数量	次数	He 漏	Fc 漏	数量	He 漏	Fc 漏
65	40	0	0	20	40	0	1	20	5	3
70	44	0	1	22	50	0	1	21	6	1
35	20	0	0	10	100	0	0	10	0	0

在环境温度分别为 65% 和 70% 中的两批胶粘封口样品，在可靠性试验尤其是热冲击试验后漏气严重。而在环境湿度 35% 的条件下胶粘的样品在温度循环 100 次、热冲击 15 次后样品未出现漏气现象。分析原因认为：涂胶过程在空气中操作，由于金属、陶瓷表面具有亲水性，表面很容易形成一层水分子膜。相对湿度越高，吸附水膜越厚。表 7-32 给出了洁净细磨过的铁表面上吸附水膜厚度与相对湿度之间的关系。被粘接表面吸附的水膜，阻碍胶黏剂与被粘接表面直接

接触，降低对被胶粘表面的浸润性，而浸润是产生粘接的首要条件。只有胶液充分渗透到胶接表面的空隙和凹坑内，同被粘接物表面充分接触，才能产生吸附、扩散、化学键、机械等作用力。同时湿度越大，胶黏剂内所吸收的水分越多，在加热固化过程中水分蒸发，在胶层中形成针孔或气泡，导致胶层结构疏松，这种固有缺陷必然为环境介质（尤其是水分子）的渗透提供有利条件。在随后的以水为介质的热冲击试验中，由于水分子体积小，极性大，容易沿界面渗透。水分渗透到粘接表面，破坏黏附键，水在胶层内扩散破坏胶黏剂分子间的内聚力（氢键或其他次价键），使聚合物发生溶胀，从而导致样品漏气甚至盖板脱落。

表 7-32　吸附水膜厚度与相对湿度的关系

相对湿度/%	55	70	80	90	100
水分子层数/层	15	35	44	62	93

b. 胶层厚度　胶层厚度直接影响粘接强度和器件的气密性。一般胶层薄，剪切强度高，但必须避免“欠胶”，否则会造成器件漏气，封口成品率降低。剪切强度与胶层厚度的关系如图 7-2 所示。从图 7-2 可以看出胶层厚度在 0.05～0.1mm 时剪切强度最高。

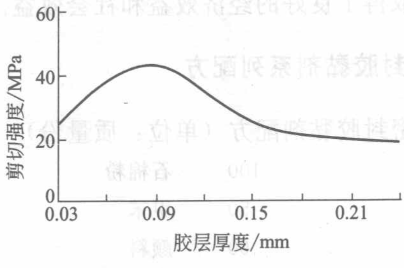


图 7-2　胶层厚度与剪切强度的关系

c. 固化的温度、时间、压力条件　环氧树脂本身是线型的热塑性树脂，在低于 200℃时都是稳定的，只有加入固化剂并通过固化反应转化成体型交联结构的大分子后，才能成为具有高粘接强度及优良物理力学性能的胶层。每种胶黏剂都有自己的固化温度，交联在一定

的温度下才能充分进行，要严格按规定的固化温度进行。加热速率不要太快，否则会影响胶的浸润，产生内应力，固化时间一定要充足，时间不足固化反应不完全，影响胶接强度，固化后缓慢冷却。

固化时加一定的压力有利于胶的流动和浸润，可提高对表面微孔的渗透，保证胶层均匀和致密，促使气泡从胶层中逸出，增强盖板的粘接强度。所加压力要均匀适当，压力太大会将胶黏剂挤出，导致胶层太薄，降低粘接强度及气密性。表 7-33 列出了固化时加压与不加压剪切强度的对比。

表 7-33 固化时加压与不加压剪切强度的对比

项目	剪切强度/kg			
	1#	2#	3#	4#
加压	10.0	9.75	9.30	9.75
不加压	6.75	8.50	7.0	7.35

(4) 效果　随着合成胶黏剂产业的迅速发展，具有优异性能的一些高分子材料如环氧树脂、有机硅等材料已成为微电子封装领域不可缺少的封装材料。人们必须根据可靠性要求选用合适的材料，并严格工艺控制。人们选用的胶黏剂适用于高可靠性微电子封装，到目前为止已封帽器件 7 万余只。封口成品率达到 99%以上，其可靠性通过了严格的考核，取得了良好的经济效益和社会效益。

7.2.10 环氧密封胶黏剂系列配方

(1) 半干型密封胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	石棉粉	80
酚醛树脂	50	甲苯	30
不饱和聚酯	60	颜料	适量
硬脂酸	16	其他助剂	适量
滑石粉	50		

(2) 低黏度密封胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	苄基二甲胺	1.0
轻质碳酸钙	50	其他助剂	适量
六氢邻苯二甲酸酐	80		

(3) 发泡型密封胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	偏硼酸三甲酯	30
二氨基二苯基砜	20	其他助剂	适量

(4) 阻燃型封装胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	六氟桥亚甲基四氢	
石英粉(200 目)	40	邻苯二甲酸酐	90
		其他助剂	适量

(5) 变压器灌封用胶黏剂配方 1（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	二乙氨基丙胺	10
邻苯二甲酸二丁酯	10	其他助剂	适量
石英粉	100		

(6) 变压器灌封用胶黏剂配方 2（单位：质量份）

环氧树脂(E-20)	30	2,4,6-苯三酚	0.4
邻苯二甲酸二缩水甘油酯	70	石英粉	170
四氢代邻苯二甲酸酐	70	其他助剂	适量

(7) 电容器灌封用胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	间苯二胺	16
氯化聚醚	10～20	其他助剂	适量
钛白粉	50		

(8) 电子器件封装用胶黏剂配方 1（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	石英粉(200 目)	90～120
环氧丙烷丁基醚	20～40	炭黑	10
三乙醇胺	50～10	其他助剂	适量
固化剂	20～30		

(9) 电子器件封装用密封胶黏剂配方 2（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	三乙烯四胺	10
液体聚硫橡胶	50	其他助剂	适量

(10) 晶体管封装用胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	邻苯二甲酸酐	30
Al_2O_3 粉	50	三乙醇胺	适量
石英粉	150	其他助剂	适量
顺丁烯二酸酐	15		

(11) 集成电路封装用胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-42)	100	N,N′-苄基二甲胺	1~2
聚壬二酸酐	60	其他助剂	适量

(12) 小型线路封装用胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	2,4,6-苯三酚	10
丙烯基缩水甘油醚	10	其他助剂	适量
液体聚硫橡胶	10		

(13) 电机绕组密封用胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	固化剂	20~30
石英粉(300目)	200	其他助剂	适量

(14) 电流互感器密封用胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	固化剂	20
聚酯树脂	30	其他助剂	适量
石英粉	300		

(15) 大型制品封装用密封胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	六氢(代)邻苯二甲酸酐	65
二氧化硅	200	其他助剂	适量

(16) 管接头密封用胶黏剂配方（单位：质量份）

A组分

环氧树脂(E-51)	100	环氧树脂(D-17)	20
环氧树脂(B-63)	20	钛白粉(300目)	50~60

B组分

2-乙基-4-甲基咪唑	100	2,4,6-苯三酚	40
三乙烯四胺	20	其他助剂	适量

(17) 真空灌封用胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	石英粉(200目)	150~200
邻苯二甲酸酐	15	三乙烯醇胺	适量
顺丁烯二酸酐	15		

(18) 真空胶接密封用胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	2-乙基-4-甲基咪唑	5.0
聚酰胺	50	其他助剂	适量

(19) 水中密封用胶黏剂配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	二乙烯三胺	10
聚酯(307)	10	石油磺酸	3.0

生石灰(100 目)	50	其他助剂	适量

(20) 汽车风挡玻璃密封胶黏剂配方 1（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	40	钛白粉	40
液体聚硫橡胶	100	氢氧化钠	0.5
二氧化镉	80	脱水沸石分子筛(4A)	4.0

(21) 汽车挡风玻璃密封胶黏剂配方 2（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	40	促进剂 D	1～2
液体聚硫橡胶	60	硬脂酸铅	0.2
炉法炭黑	30	其他助剂	适量
二氧化铅	7.0		

7.3 电子电气工业专用胶黏剂

7.3.1 电机绝缘用环氧胶黏剂（F 级环氧胶）

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

双酚 A 环氧树脂(618)	45	固化剂	7.0
酚醛环氧树脂(644)	30	其他助剂	适量
环氧聚醚树脂(166)	25		

(2) 制备方法

① 苯甲酸铅固化剂的制备　将原料苯甲酸和氧化铅按摩尔比2∶1称量，把苯甲酸溶于芳烃溶剂中，缓慢升温，待苯甲酸完全溶解后，分批加入氧化铅，并使体系在回流温度下反应，然后缓慢升温至170～180℃，反应片刻，抽真空，趁热出料。

② 环氧醚树脂的制备　环氧醚是环氧树脂与醇反应的产物，由于其结构中含有对称且柔性好的醚键，故可以显著提高固化物的冲击强度。其合成配比及工艺如下。

618# 环氧树脂：一缩二乙二醇＝8：1（质量比），催化剂苄胺的用量为环氧树脂质量的0.3%。

将称量好的 618# 环氧树脂、一缩二乙二醇和苄胺加入三口烧瓶中，加热至 60～70℃时树脂开始熔化。开动搅拌并继续升温至 140～150℃，恒温反应 2～4h，然后抽真空 15min 以上，待溶液中无气泡

溢出时即可。

(3) 性能

胶化时间/s200℃	210	电性能(tanδ)/%20℃	0.29
170℃	894	155℃	1.65
冲击强度/kJ/m²	23.3	击穿强度/(kV/mm)	37.8
弯曲强度(130℃)/MPa	35.7	耐热性/℃	155

7.3.2 电气绝缘用F级云母/环氧胶带

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

原材料	A胶	B胶
树脂胶(TDA)	100	100
环氧树脂	20	20
聚酰亚胺H	10	—
溶剂	适量	—
二氨基二苯基甲烷双马来酰胺	—	10
固化促进剂N	—	1～2
其他助剂	适量	适量

(2) 制备方法

① 树脂胶的制备

a. 第一步，TOA的制备。在反应器中投入桐油，同时加热，开动搅拌，将桐油真空脱气后，降温至80℃时，停止加热，投入顺丁烯二酸酐，随着反应放热进行，温度自动上升，温度达到160℃，开始保温反应，保温1h。

b. 第二步，把第一步TOA分成两部分。第一部分加入环氧树脂、聚酰亚胺H、溶剂，用固化促进剂N调节成型时间；第二部分加入二氨基二苯基甲烷双马来酰亚胺，保温搅拌至透明，加入环氧树脂和固化剂促进剂N，保温一定时间，调节成型时间达10～14min/170℃。将第一部分和第二部分树脂胶分别冷却并稀释至需要的固体量和黏度，即为云母带用胶黏剂A与B。

② 粉云母带的制造　云母带在云母带机上生产，调整好A与B两种胶的黏度，按照上下为补强玻璃布中间夹粉云母纸的方式，经浸胶、复

合、烘焙、收卷，按一定速率生产，云母带机烘箱控制在130～140℃，最后将收卷的粉云母带车切成需要宽度的云母带C和D两种。

(3) 性能　见表7-34～表7-36

表7-34　A与B介质损耗因数

项目	介质损耗因数(tanδ)/%					
	A			B		
常态	0.2	0.3	0.2	0.1	0.2	0.1
热态(155℃)	1.6	1.4	1.5	2.0	1.9	1.6

表7-35　A与B温度指数试验

项目	A	B
表面热分解温度/℃	313	289
TEG/℃	173	168

表7-36　C与D介质损耗因数

项目	介质损耗因数(tanδ)/%					
	C			D		
常态	1.0	0.9	0.8	1.8	1.5	1.2
热态(155℃)	1.8	1.6	1.3	2.0	1.9	1.6

从表7-36的数据比较中可看到C介质损耗因数tanδ要好于D。

(4) 效果　综合分析可知，A的各项指标均优于B。即新型F级聚酯亚胺桐油酸酐/环氧胶黏剂的多项指标优于桐马环氧胶黏剂，是一种高质量的主绝缘用胶黏剂，所制成的云母带的小线棒电气性能均已达到甚至超出桐马带，表明绝缘的内在质量好，这种新型胶黏剂既可提高产品的性能，又能降低生产成本，与桐马环氧胶黏剂相比具有较大的价格优势，在市场竞争激烈的今天，特别具有推广应用价值。

7.3.3　散热型印刷电路板用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A组分

环氧树脂(E-51)	100	活性稀释剂	10
改性剂	20～40	填料	20～40

B组分

脂肪与芳香混合胺固化剂　　20～40

（2）制备方法　按配方称量，将物料投入混合机或反应釜中，在一定的温度下，混合反应一段时间，待混合均匀后，便可出料包装备用。这样便完成A组分制备。

（3）性能

① 技术性能指标　所研制的胶黏剂应满足HDPCB的使用要求。根据航空机载设备应达到的功能要求和所处的环境条件，HDPCB应满足以下性能要求。

a. 室温性能：层间剪切强度≥10MPa；绝缘电阻（500V）50MΩ；翘曲度＜2%（按HDPCB对角线计算）。

b. 工作温度：长期80℃，短期150℃。

c. 耐高低温冲击性能：－55～70℃三个循环。转换时间＜5min，高低温各保温2h。然后经1m高自由下落冲击无损伤。

d. 耐湿热交变冲击性能：10个循环（240h）后，剪切强度3～5MPa（或阻焊膜拉脱）；绝缘电阻（500V）≥2MΩ；翘曲度＜2%。

e. 固化温度低于85℃，工艺稳定、可靠、简便。

② 改性环氧胶黏剂的工艺性能

a. 配比（质量比）为甲组分：乙组分＝1：1。

b. 室温使用期：≥3h。

c. 固化条件：(23±3)℃/7d；(23±3)℃/1d＋(50±5)℃/1h＋(75±5)℃/1h；(23±3)℃/4h＋(75±5)℃/2h。

③ 改性环氧胶黏剂的使用性能

a. 室温性能

ⓐ 浇注体密度：(1.36±0.06) g/cm^3。

ⓑ 浇注体硬度：邵尔D硬度≥80。

ⓒ 剪切强度：(Al-Al) 22MPa；(Al-PCB) 11.7MPa。

ⓓ 绝缘电阻（500V）：500MΩ。

b. 高低温冲击性能（－60～80℃，3个循环）

ⓐ 针刺法软化情况检验（PCB）：通过。

ⓑ 1m高自由下落冲击试验（PCB）：通过。

ⓒ 绝缘电阻（500MΩ 电表，500V）：500MΩ。

c. 湿热交变冲击性能（30～60℃，95%RH，4 个循环共 96h）

ⓐ 剪切强度（Al-PCB）：9.64MPa。

ⓑ 绝缘电阻：·500MΩ。

d. 振动试验（GJB 150.6—1986，第 2.3.5 条）。

ⓐ 剪切强度（Al-PCB）：10.5MPa。

ⓑ 绝缘电阻：500MΩ

（4）效果　所研制的改性环氧胶黏剂能满足航空机载电子设备对 HDPCB 的性能要求。使 HDPCB 的价格大大低于进口产品的价格。这对促进电子设备更加轻型化、小型化、简单化，同时提高其可靠性具有较大的应用和推广价值。

7.3.4　挠性印刷电路板用环氧胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	促进剂 AA	1～2
增韧剂	20～40	铝粉(300 目)	50～60
固化剂	20	其他助剂	适量

（2）制备方法

① 复合工艺　挠性印刷电路板通常是在大型复合机上采用双辊薄膜涂胶和双辊压延法进行，复合后的挠性印制线路板材经收卷后于热空气中进行固化。

从生产成本考虑，一般都采用普通的环氧树脂作为胶黏剂的主材料，但普通的环氧树脂很难达到耐 250℃的高温。为获得这样的耐高温性能，所用固化体系需在高温（⩾160℃）下长时间固化，这样做对控制挠性印刷电路板的全面质量极为不利。因而，选择理想的固化体系在中低温下固化，将是今后挠性印刷电路板生产研制的方向。采用的环氧类胶黏剂以挠性印刷电路板生产常用的胶黏剂为基础，经预聚合改性而制备。

② 环氧树脂改性预聚合　在三口瓶中加入环氧树脂，开动搅拌，将内温升至（130±10）℃，加入预聚合改性剂，保温反应 1.5h，趁热出料，待冷却后将其粉碎备用。

③ 溶胶　按配方将各原料投入高速搅拌釜内，在混合溶剂中将其全部溶解均匀，得固含量（30±2）%（1g/135℃/1h）、黏度（20±5）s（23℃，涂4#杯）的胶液。

（3）性能　见表7-37和表7-38。

表7-37　未用固化促进剂时挠性印刷电路板材质量

剥离强度/(N/mm)			可焊性	耐浸焊性	尺寸稳定性/(μm/mm)	表面光洁度
常态	浸焊后	215A/m² 模拟电镀后				
1.69	1.48	1.50	合格	60s不起泡，不脱胶	4.8	有大量微小气泡、鱼眼、针孔

注：依据IEC-249标准及行业标准：常态、浸焊后、215A/m² 模拟电镀后的剥离强度（N/mm）分别为≥1.4、≥1.3、≥1.3；耐浸焊为260℃，>30s；尺寸稳定性<2.5μm/mm。

表7-38　采用合成促进剂时挠性印刷电路板材质量

剥离强度/(N/mm)			可焊性	耐浸焊性	尺寸稳定性/(μm/mm)	表面光洁度
常态	浸焊后	215A/m² 模拟电镀后				
1.53	1.41	1.46	合格	60s不起泡，不脱胶	1.9	有少量的微小气泡、鱼眼、针孔

注：依据IEC-249标准及行业标准：常态、浸焊后、215A/m² 模拟电镀后的剥离强度（N/mm）分别为≥1.4、≥1.3、≥1.3；耐浸焊为260℃，>30s；尺寸稳定性<2.5μm/mm。

（4）效果　聚酰亚胺挠性印刷电路板材经复合后的热固化温度不宜采用高温长时间固化，这样做的结果将使其尺寸稳定性和表面质量不能达到IEC-249标准的要求。

采用在环氧类胶黏剂固化体系中加入固化促进剂的方式，可大幅度降低固化温度，并使聚酰亚胺挠性印刷电路板材各项物理指标、尺寸稳定性和表面质量全部达到IEC-249标准的要求。

7.3.5　阻尼钢板用环氧胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：kg）

丁腈橡胶	190	癸二酸二酰肼	3.5
双酚A环氧树脂	23	醋酸乙酯	360
酚醛环氧树脂	23	醋酸丁酯	350

(2) 制备方法　将丁腈橡胶在双辊机上塑炼 5～10min，加入癸二酸二酰肼混炼，混炼至橡胶的威氏可塑度在 0.38，接着加入醋酸乙酯和醋酸丁酯混合溶剂中，搅拌至全部溶解，再加入环氧值为 0.45 的双酚 A 型环氧树脂和环氧值为 0.44 的酚醛环氧树脂持续搅拌 45min，溶液呈均匀黏稠液体即可罐装供用户使用。

(3) 性能　固含量 30%，胶液黏度 5Pa・s，T 型剥离强度 50N/cm，阻尼系数 $n>0.15$ (60～120℃)。

(4) 应用　主要用于阻尼钢板的粘接，亦用于金属材料及非金属材料的粘接。

7.3.6 电机绝缘用单组分环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

材料	配比/g	材料	配比/g
双酚A环氧树脂	100	硅微粉	55
固化促进剂	3	白炭黑	3
双氰胺	8	其他助剂	适量

(2) 制备方法　向装配有高速搅拌器和温度计的 300mL 不锈钢容器中盛入环氧当量为 185～195g/mol 的双酚 A 型环氧树脂，在搅拌下加热至 70℃，接着加入固化促进剂 2-乙基-4-甲基咪唑，混合均匀后加入潜伏型固化剂双氰胺，连续搅拌 25min，接着加入粒径为 600 目的填充料硅微粉和触变剂气相法白炭黑，搅拌至颜色呈灰白色糊状树脂后，把上述混合物移至三辊研磨机上辊压均匀制得单组分环氧胶黏剂。

(3) 性能　其黏度为 35Pa・s (25℃)，贮存期为 6 个月 (25℃)，于 150℃固化 4h 后，粘接物耐温 155℃，剪切强度 17MPa，肖氏硬度 (D) 为 90，体积电阻率 $1.7\times10^{15}\,\Omega\cdot cm$，表面电阻率 $1.0\times10^{14}\,\Omega$。该单组分环氧胶黏剂在 25℃贮存 6 个月后黏度为 38Pa・s (25℃)，剪切强度为 16.3MPa。

(4) 应用　适用于交流变频电机定子绕组导体和转子绕组导体的对地绝缘。

7.4 建筑与工程专用胶黏剂

7.4.1 建筑用环氧结构胶黏剂

(1) 原材料与配方

材料	配比/质量份	材料	配比/质量份
环氧树脂(E-44)	100	二甲苯	50
邻苯二甲酸二丁酯	10	乙二胺	15
环氧氯丙烷	20		

(2) 制备方法 按照配方设计配比，分别将原材料加入混合器或捏合机中，将其均匀混合即可使用。若与水泥掺混可制得高强度混凝土，掺混时可按 5∶1 的比例将 1 份胶黏剂加入 5 份水泥中去制成混合胶浆。这样可显著提高混凝土的强度。

(3) 性能（见表 7-39 所列） 该胶黏剂固化温度低、固化时间短、强度高、可调节性强，适用范围广。

表 7-39 环氧/水泥胶浆的性能

性能		固化时间/h	数值
压缩强度/MPa		1	2.6
		2	25.0
		3	>50.0
粘接混凝土	弯曲强度/MPa	7	>7.5
	拉伸强度/MPa	7	>3.6
弹性模量/MPa		7	5.39×10^3

(4) 应用 该胶黏剂可用于与水泥掺混制成高强度混凝土，也可用于粘接混凝土，用于桥梁、建筑物和道路的裂缝修复等。

7.4.2 油介质混凝土修补用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

材料	配比/质量份				
	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5
环氧树脂	100	100	100	100	100
固化剂	45	40	50	50	45
促进剂	3	2	6	5	4
偶联剂	3	2	6	5	5
稀释剂	20	10	40	50	40
吸油树脂	10	—	40	50	28
PVC树脂	15		35	50	25

(2) 制备方法　将环氧树脂、吸油树脂及PVC树脂混合后搅拌均匀成浆料，加入稀释剂和偶联剂搅拌均匀后再加入固化剂及促进剂，拌匀后得环氧树脂修复浆料。

(3) 性能　对环氧树脂进行改性，使得其在吸油性、粘接性方面取得好的效果，使被粘物表面固化过程中不仅能吸收混凝土表面油层，而且使之逐步扩散到胶黏剂层中，形成均一整体，从而达到胶黏剂分子与被粘物分子最大程度的接触。使已渗入混凝土中的油介质能充分被修复材料吸收，且与混凝土本体粘接具有很高的强度。

(4) 应用　主要用于修补混凝土，也可用于建筑物的修复。

7.4.3 预应力钢绞线防腐用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

组分	材料	配比/质量份
甲组分	环氧树脂E-44	80
	改性环氧树脂	15
	环氧丙烷丁基醚稀释剂	13
	低分子质量聚酰胺增韧剂	15
	玻璃鳞片	2
	石英粉	3
	二氧化硅	2
	颜料	1
乙组分	腰果壳油固化剂	110

（2）制备方法　按照甲组分配比，将物料投入搅拌器中，搅拌混合均匀成糊状物，再将糊状物投入到三辊磨内研磨，脱去气泡混匀便制成甲组分胶。

使用时，将甲组分与乙组分按1.2∶1比例混合均匀，即可使用。

（3）性能　此胶黏剂可使普通预应力钢绞线成为环氧防腐型预应力钢绞线。该胶黏剂的固化剂和各组分的使用可在常、低温环境下进行，能在－5℃的条件下与环氧树脂发生交联反应，且这种被固化的预应力钢绞线的涂层与金属之间有极强的粘接力、韧性、抗冲击力及耐化学腐蚀等性能。

涂层工艺简单、材料资源丰富、成本低、更加环保。

（4）应用　胶黏剂须在涂层生产线上快速反应进行固化，连续生产出带有环氧涂层的预应力钢绞线。

7.4.4 油污面混凝土用胶黏剂

（1）原材料与配方

材料	配比/质量份	材料	配比/质量份
环氧树脂	100	吸油树脂	30～40
固化剂	40～70	溶油助剂	适量
偶联剂	4～6		

（2）制备方法　按质量配比准确称量环氧树脂、固化剂、偶联剂及稀释剂（稀释剂用量根据使用环境适当变化或不使用），置于容器中搅拌均匀，再加入吸油树脂，搅拌均匀后放入研钵内研磨，直至树脂均匀分散，即得所需产品。

（3）性能

① 能够在存在油污的环境下固化，固化后对混凝土材料具有较高粘接力。一般油污混凝土正拉粘接强度可达1.91～3.14MPa。可以用于工厂、车间及贮油场所混凝土结构损伤修补或者混凝土裂缝的灌浆堵漏及补强。

② 原材料均为工业产品，简单易得，配制方便，可以根据具体损伤情况随用随配，施工操作简便。

③ 应用广泛，对于普通润滑机油、缝纫机油、液压机油等不同

油类污染的混凝土均有显著效果。

(4) 使用方法

① 对于表面有损伤的区域，先擦干表面油迹后再喷涂溶油助剂，然后倒入胶黏剂胶体直至填满缺陷区域。

② 对于混凝土裂缝区域，先用空气压缩机吹干缝内残留油污，再喷涂表面溶油助剂，最后根据裂缝空间位置采用泵送注入或者手工浇注方式灌入胶黏剂。

7.4.5 湿性石材粘接用胶黏剂

(1) 原材料与配方

组分	材料	配比/质量份
甲组分	双酚A环氧树脂(E-44)	100
	活性碳酸钙粉	100～200
	乙醇	5～20
	γ-氨基丙基三乙氧基硅烷	1～33
	其他助剂	适量
乙组分	酚醛胺	50～80
	邻苯二甲酸二丁酯	5～20

甲组分与乙组分比例＝1∶(0.5～2)

(2) 制备方法　按配方将物料投入混合器中，搅拌混合均匀，然后再用研磨机研磨过滤，即成甲组分，将酚醛胺与邻苯二甲酸二丁酯混合均匀即为乙组分。

(3) 性能　采用酚醛胺为固化剂，可在相对湿度大于90%甚至水下固化环氧树脂，因此，本胶黏剂可对湿性板材实施粘接，生产成本低，效率高，而且具有可在低温情况下进行操作、耐温情况好、抗冲击能力强、固化时间快的特点。

(4) 应用　主要用于大理石复合板制作中湿性大理石、花岗石、瓷砖等板材的粘接。

7.4.6 石材薄板复合用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方

组分	材料	配比/质量份	组分	材料	配比/质量份
甲组分	环氧树脂 E-44	38	乙组分	改性胺	30
	丙烯酸环氧树脂	2		咪唑类促进剂	10
	单环氧基化合物	1.5		KH-550 偶联剂	5
	稀释剂			石英粉	15
	紫外线屏蔽剂	0.5		硅微粉	25
	石英粉	10		滑石粉	10
	硅微粉	30		钛白粉	5
	滑石粉	9			
	钛白粉	9			
	其他助剂	适量			

(2) 制备方法

① 改性胺的制备方法　将脂环胺加入反应釜中，开动搅拌，慢慢滴加一部分缩水甘油醚，在 30min 内滴加完，继续反应 30min；接着加入脂肪胺，搅匀后慢慢滴加余下的缩水甘油醚，在 30min 内滴加完，继续反应 1h，即得改性胺。

② 薄板复合胶 A 组分的制备方法　在反应釜中加入环氧树脂、稀释剂、紫外线屏蔽剂搅拌 30min，加入无机粉料搅拌 2h，出料即成。B 组分是在制得改性胺后加入促进剂、偶联剂搅拌 30min，再加入无机粉料搅拌 2h，过滤即得。

石材薄板复合胶在使用时，按质量比将 A 组分 5 份、B 组分 1 份称量，混合均匀，涂刷于粘接面上，然后贴合、施压，复合胶反应固化将石材薄板和基材牢固地粘接在一起。

(3) 性能　该胶黏剂室温反应固化后，粘接强度高、收缩率极小、耐老化、耐黄变、耐冻融。

(4) 应用　广泛用于石材、水泥、玻璃、金属的粘接，尤其适用于大理石薄板与瓷板、石质基材的复合。

7.4.7 糠醛丙酮改性环氧建筑结构胶黏剂

(1) 原材料与配方　碱法和酸法合成改性环氧结构胶黏剂的配比及其性能分别见表 7-40 和表 7-41。

(2) 制备方法

① 碱法改性环氧结构胶黏剂的制备　将NaOH水溶液、NaOH

表 7-40　碱法合成改性环氧结构胶黏剂的配比及其性能（25℃）

编号	催化体系	糠醛/g	丙酮/g	E-44/g	28d压缩强度/MPa
1	2g50%NaOH	30	10	30	72.4
2	2g50%NaOH,2g PG,1g OP	30	10	30	68.2
3	1g50%NaOH,1g PG,1g OP	30	10	30	65.1
4	4g10%SA,2g PG,2g OP	30	10	30	57.5

表 7-41　酸法合成胺固化弹性环氧结构胶黏剂配比及其性能

催化系统	含量/g			反应时间	E-44/%	28d压缩强度/MPa
	糠醛	丙酮	催化剂			
浓硫酸-乙醇	90	30	4	8h	33.3	69.9
	60	30	4	8h	33.3	65.8
对甲苯磺酸	90	30	3.3	30h	33.3	54.7
	48	30	3.3	30h	33.3	44.8
硫酸二甲酯	50	17	2	5d	37.3	53.0
	50	17	2	1d	47.4	86.2
	50	30	3	5d	33.3	34.3

乳化液、乙醇钠（SA）乳化液及相转移催化剂加入一定比例的糠醛丙酮中，边加边搅拌，冷却至室温，加入E-44，再加入一定量的酮亚胺（丙酮与二乙烯三胺的反应物），即得碱法改性环氧结构胶，放置，固化。

② 酸法改性环氧结构胶黏剂的制备　将酸性催化剂加入一定比例的糠醛丙酮中，边加边搅拌，放置一段时间，按时加入终止剂，掺入E-44。再按要求加入一定量的酮亚胺固化，放置，即得改性环氧固结体。

（3）性能　此胶黏剂的力学性能见表7-42。

表 7-42　糖醛丙酮改性环氧建筑结构胶黏剂的力学性能（25℃）

单位：MPa

拉伸强度	压缩强度	压缩弹性模量	剪切强度	拉伸粘接强度
16.5	72.4	1.40×10^3	13.8	>7.0

采用酸碱催化剂催化合成糠醛丙酮改性环氧树脂，改性后的环氧树脂经胺固化后都具有良好的应力-应变关系，碱法压缩强度达到72.4MPa，拉伸强度16.5MPa，剪切强度13.8MPa，压缩弹性模量1.40×10^3MPa和超过7.0MPa的拉伸粘接强度；酸法压缩强度可达到86.2MPa，压缩弹性模量为9.23×10^2MPa。酸催化合成的糠醛丙酮改性环氧树脂具有贮存时间长、反应易控制及成本较低的优点。

(4) 应用　该胶黏剂主要用作建筑结构材料的粘接。

7.4.8 环氧锚固胶黏剂

(1) 原材料与配方

组成	配比/质量份	组成	配比/质量份
环氧树脂(E-44)	100	邻苯二甲酸二丁酯(DCP)	17
乙二胺(无水,含胺量98%以上)	8	砂	250

(2) 制备方法　按配方计量将环氧树脂与邻苯二甲酸二丁酯放入混合器或反应釜中混合均匀即可出料，装入容器中待用。

待使用时加入砂和固化剂乙二胺，浇注到锚固部位即可。

(3) 性能

① 粘接对象广泛，包括金属及非金属材料同种间或相互间粘接；

② 可以粘接异型、复杂和大型薄板结构件；

③ 对基孔无膨胀挤压力，锚固深度不受限制，锚固性能与钢筋预埋件相近；

④ 具有良好的疲劳强度。

(4) 应用　被广泛用于结构加固、岩层支护、设备基础固定、堤坝裂缝修复及高层建筑外墙石材干挂、金属或玻璃幕墙框架的安装及固定等。而金属膨胀螺栓则只能用于静力载荷下非结构件的锚固。

7.4.9 混凝土渡槽用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

原材料	配方1	配方2
环氧树脂(E-44)	100	100
聚酯树脂(TOA)	—	20～40

原材料	配方1	配方2
聚酰胺活性稀释剂	10～15	10～15
间苯二胺	10～20	10～20
二乙烯三胺	5～10	5～10
其他助剂	适量	适量

(2) 制备方法　按配方比例称量，投入混合机中搅拌混合，待混合均匀方可出料，包装备用。

混凝土渡槽制备是在本胶黏剂中加入水泥制成胶泥，然后再加入砂石制成砂浆，室温固化即可成制品。

(3) 性能　见表7-43。

表7-43　各项性能测试结果

测试项目	材　料	配方1	配方2
剪切强度(钢-钢)/MPa	胶黏剂 胶泥	10.52 4.52	13.2 10.9
弯曲强度(混凝土试样断裂时的负荷)/MPa	胶泥 砂浆	122 264	161 271
涂层撕裂时混凝土试件缝宽/mm	胶泥	同时断裂	0.7
涂层破裂时伸曲次数/次	胶黏剂胶泥	42 91	330 380
涂在玻纤布上厚1.5mm，动水压0.3MPa，不透水持续时间/h	胶泥	3	4
耐高温/℃ 耐低温/℃	胶泥 胶泥	80℃不淌， －30℃有裂纹	80℃不淌， －30℃不裂不起鼓

7.4.10　环氧建筑改性结构胶黏剂（JGN-TCA型）

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A组分

双酚A环氧树脂	100	填料	10～30
复合型弹性体	20～30	助剂	适量

B组分

长链胺/芳胺混合物固化剂	100	促进剂	1～2

填料	10～20	其他助剂	适量
催化剂	1～2		

(2) 制备方法　按配方比例称量A、B组分分别制备，投入混合机中，在一定的温度下，充分搅拌混合，直到混合均匀后，方可出料包装备用。

使用时，按一定比例将A、B组分混合均匀，便可使用。

A∶B=3∶1。固化条件为：常温/24h+常温/72h。

(3) 性能

外观：甲、乙组分均为黏稠状胶液。

相对密度：甲、乙组分混合后为（1.70±0.05）g/cm³（20℃）。

粘接性能：粘接剪切强度（钢-钢）为18MPa；粘接拉伸强度（钢-钢）为35MPa；粘接不均匀剥离（钢-钢）为274.4N/cm。

将钢与C_{30}混凝土粘接不论剪切、拉伸均造成混凝土破坏，而胶层未受损伤。

胶的固化物的力学性能：拉伸强度32MPa；压缩强度61MPa；弯曲强度64MPa；膨胀系数2.6×10^{-5}/℃。

人工老化（T=55℃，HR70%，周期降雨）1000h后粘接剪切试件强度不下降。

(4) 效果　改进韧性的环氧建筑结构胶［JGN-1（A）型］在应用于粘钢加固中，既可承担设计允许的静荷载，也可以应用于200万次之内的允许设计值范围内的疲劳荷载，这对丰富建筑物在加固施工中的胶种具有重要的学术与实用意义。

7.5 水下工程用环氧胶黏剂

7.5.1 水中固化环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A组分			
环氧树脂E-44	100	活性稀释剂	0～10
B组分			
复合固化剂	20～50	钛白粉	0～5

偶联剂	0～5	滑石粉	0～30
气相白炭黑	0～5		

(2) 制备方法

① 反应机理　低分子聚酰胺是由二聚、三聚植物油式不饱和脂肪酸与多元胺酰胺反应制得。由于结构中含有较长的脂肪酸碳链和氨基，可使固化产物具有高的韧性和粘接力及耐水性，能在潮湿的表面施工，但耐热性比较低。酚醛胺和环氧树脂固化反应主要是环氧基和氨基的交联，可使固化产物具有很强的耐化学品性以及机械强度。

环氧树脂和复合固化剂的反应产物具有很好的耐水性、高的韧性、粘接力、耐化学品以及高的机械强度。

② 工艺操作

a. A 组分　将环氧树脂 E-44 置于水浴池中加热使其变稀，物料夹套管通蒸汽预热后，用齿轮泵打入高位槽，然后进行包装。

b. B 组分　按配方量准备好各物料，将液体、固体物料依次投入反应釜，开蒸汽加热至 70～90℃，并搅拌均匀，检验合格包装。

③ 施工方法　施工工件表面应干净、无油污。A 和 B 组分按比例混合搅拌均匀，用多少配多少，配胶后 1h 用完。在少水的表面中涂胶，涂胶后即可进行粘接。施加一定的压力，1h 初固化，24h 完全固化。用 501# 稀释剂调节胶的黏度，稀释剂的用量一般不超过树脂量的 10%。

(3) 性能　见表 7-44～表 7-46。

表 7-44　复合固化剂配比对剪切强度的影响

m(低分子量聚酰胺)：m(酚醛胺)	剪切强度/MPa	m(低分子量聚酰胺)：m(酚醛胺)	剪切强度/MPa
3：1	3.70	3：4	1.22
3：2	3.87	3：5	1.13
3：3	6.55		

表 7-45　固化时间对性能的影响

时间/h	4	8	12	16	20	24	28
剪切强度/MPa	1.9	3.3	4.8	5.7	6.2	6.6	6.5

表 7-46 活性稀释剂对黏度的影响

活性稀释剂 501# (质量分数)/%	黏度/mPa·s	活性稀释剂 501# (质量分数)/%	黏度/mPa·s
5	4290	12	2080
8	3780	15	1040
10	3120		

(4) 效果

① 低分子聚酰胺和酚醛胺质量比为 1∶1 时，固化时间为 24h，稀释剂的质量分数为 8%（以环氧树脂为基准），胶黏剂的剪切强度最大。

② 水中固化环氧胶黏剂特别适用于纸张、木材、玻璃、玉石、陶瓷、金属、硫化橡胶、皮革以及某些塑料的粘接。此胶黏剂强度较高，无毒，耐水、酸、碱性好。该胶黏剂能在水中使用，已实现了工业化生产。

7.5.2 水下建筑工程专用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A组分

环氧树脂(E-51)	70	铬钢玉粉	0.5～1.0
环氧树脂(F-11)	30	液体聚硫橡胶	10～20
活性稀释剂	10～15	着色剂	适量
滑石粉(300 目)	20～40	其他助剂	适量
氧化锌防霉剂	1～2		

B组分

JH02 水下固化剂　30～40

(2) 制备方法　先将计量好的 CYD-128 环氧树脂（冬天生产时先用水浴加热后再投料）加入带有搅拌的反应器中，加入全部复合溶剂，搅拌 30min，然后加入过筛（≥325 目）并准确称量的滑石粉、钛白粉等各种填料，再搅拌 30min，然后进研磨机研磨，待其细度不大于 70μm，计量灌装于 5kg 的铁桶中密封，即得甲组分。

乙组分为 JH02 水下环氧固化剂。

甲、乙组分按质量比 10∶1（冬天 9∶1）配合使用。

(3) 性能　见表7-47~表7-49。

表7-47　重防腐环氧胶料质量指标

项　目	指标	项　目	指标
涂覆时间/s	70~110	干燥时间/h	
固含量(120℃)/%	83±3	表干	≤2
细度(A组分)/μm	≤70	实干	≤
柔韧性/mm	1	附着力/级	1

表7-48　重防腐环氧胶层防腐蚀性能

项　目	指标/d	附注
耐酸性(25% H_2SO_4)	≥7	不起泡,不脱落
耐碱性(25% NaOH)	≥7	无变化
耐盐性(3% NaCl)	≥60	无变化
耐汽油性(120#)	≥7	无明显变化

表7-49　实际检测结果

检验项目	产品标准	检测结果
表面干燥/h	(25±1)℃,2	2
实际干燥/h	(25±1)℃,20	8
细度/μm	不大于70	65
弹性/mm	不大于1	1
强度/MPa	不小于5.0	50
附着力/级	不大于1	1
固体分/%	甲组分83%±3%	86
耐水	无变化	合格
耐汽油(120#)	7d无变化	合格
耐酸性(25% H_2SO_4)	7d不起泡、不脱落	合格
耐碱性(25% NaOH)	7d无变化	合格
耐盐性(3% NCl)	60d无变化	合格

(4) 效果　产品经过几年的推广应用，深受用户好评，它解决了普通涂料未能解决的问题，尤其便于潮湿环境和水下施工，因此在化工、制盐、油田、城市卫生饮用水箱等行业大受欢迎。

产品在应用过程中，用户要灵活掌握甲、乙组分的配合比例，一般原则是：常温，A∶B=10∶1（质量比）；冬季，A∶B=9∶1，同

时，用户也可向生产厂家要求特别考虑某种防腐性能或指定颜色，使该胶料更具针对性，更好地解决各种实际问题。

另外，该重防腐胶黏剂在121℃以下场合使用性能良好，在179℃以下使用效果良好。

7.5.3 水下施工专用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-44)	100	增稠剂(R-70)	1～2
增韧剂(601)	20	界面活性剂(N-5)	0.5～1.0
稀释剂二丁酯	10	改性胺固化剂(G-8)	30
石油树脂(A-30)	30	水泥/黄砂	300

(2) 制备方法　如图7-3所示。

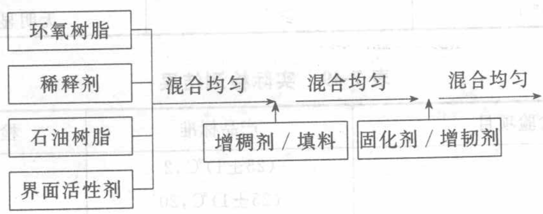


图7-3　胶黏剂调配示意

胶黏剂已经被广泛地应用在国民经济建设的各个不同领域，并且使用范围越来越大，应用条件也越来越宽。通常为保证粘接的成功，被粘物体的表面要求清洁、干燥、无污染，但在水利工程和环境治理工程中，往往在施工环境中存在大量的水，此外各种建筑物的地下混凝土设施和管道的修理也往往要求带水操作或在水中施工。因此，近20多年来国内外已逐渐研究开发了水下粘接技术和水下施固胶黏剂。

水下施固胶黏剂一般要求能在水下进行有效粘接并固化。其关键主要是如何克服水对胶黏剂浸润/粘接和固化的不利影响。目前，其研究的种类主要有：①α-氰基丙烯酸类；②环氧类；③聚氨酯类；④多肽类；⑤复合型等。

本水下固化环氧胶黏剂配方合理，制备工艺简便，固化性能优良，水中粘接强度超过了0.9MPa。值得推广应用。

7.6 其他专用环氧胶黏剂

7.6.1 空压机管式冷却器专用胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂	100	聚酰胺固化剂	100
二丁酯	8.0	其他助剂	适量
还原铁粉(300目)	30		

(2) 制备方法

① 将更换了管芯的芯子部件一头平放在工作台上，用汽油、煤油或柴油初步清洗管芯和隔板粘接部位。

② 进行表面处理：用砂布、刮刀或锉刀处理粘接部位，使其呈现具有一定粗糙度的崭新金属表面，然后，再用浸有丙酮的棉纱擦洗。

③ 按配方将环氧树脂和聚酰胺混合均匀后，加入还原铁粉进行搅拌，最后再加入二丁酯搅拌均匀。

④ 在室温下将胶黏剂涂覆在管芯与隔板的间隙里，管芯与隔板的间隙最好为0.05～0.15mm。然后，再均匀地涂覆管芯与隔板的连接表面。

⑤ 做一块压板，紧压在已涂覆好的胶黏剂面上。

⑥ 在室温下固化24h。

(3) 性能与效果　应用环氧树脂胶黏剂修复油冷却器是一种新工艺，笔者先后粘接了4件，通过1.2MPa水压试验后，完全符合质量要求。使用至今已两年多，未发现泄漏现象。它与用胀接器胀接或焊接等常规工艺相比，具有工艺简单、质量可靠等一系列优越性。

7.6.2 高精密传感器专用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

E-51环氧树脂	100	KH-550	2
改性胺固化剂	74	DMP-30	1
增韧增柔剂CE-50A	20	HN-014(染料)	适量

(2) 制备方法

① 配胶　按配方比例称量，将物料投入混合机中，在一定温度下高速混合搅拌一段时间，待混合均匀后，便可出料，包装备用。

② 粘接面的表面处理

a. 高纯度石英镀金摆片的被粘接面用甲乙酮或丙酮反复擦洗干净，在50℃下烘干。

b. LY-12铝合金元件的被粘面用常规阳极化学处理后，粘接前用无水乙醇再擦洗。

③ 涂胶粘接　先把环氧树脂放在120℃的烘箱中预处理1～2h，冷却到常温，然后按工艺配方配胶。配好的胶液再置于真空装置中，进行真空处理。真空度0.09MPa，抽真空时间10min，用以排出气泡。然后用毛笔在待粘面上均匀涂胶，控制胶量，保证厚度在0.02mm左右。

粘结时，两粘接面形成锐角慢慢合拢，以便排除气泡，保证粘接强度。

④ 固化　用专用夹具夹紧两粘接面，用千分尺测量计算胶层厚度，使之符合设计图纸要求，然后室温晾置24h，再加温至80℃，固化3h即可。

(3) 性能与效果　新型弹性环氧胶黏剂在高精密传感器上的应用工艺，已通过鉴定和评审，并在科研生产上逐步扩大应用范围。粘接的镀金摆片各项技术指标满足设计要求，一次通过检验合格率达到100%。

7.6.3 纺织配件粘接专用胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(F-51)	100	溶剂	适量
顺丁烯二酸酐固化剂	20～50	填料	20～40
偶联剂(KH-550)	1～2	其他助剂	适量

(2) 制备方法　称取F-51树脂于烧杯中，用溶剂将其溶解成均相溶液，再将顺丁烯二酸酐加入到树脂溶液中，充分搅拌，使酸酐完全溶解，最后将用偶联剂处理过的填料加入树脂-酸酐溶液中，搅拌

均匀即成。

(3) 性能　经测定该胶黏剂涂层性能指标如下。

① 使用温度范围为−50～200℃；

② 使用寿命大于48×365h；

③ 经过水煮80h（连续进行）涂层与铝试件之间粘接良好，无剥落现象发生；

④ 按照该涂层固化条件胶接的LY12铝试件，常温下的剪切强度介于12～14MPa之间。

(4) 效果　在胶黏剂的制备过程中发现，同样的原料，由于其配制方法的差异，会造成胶黏剂性能截然不同。

① 先将偶联剂KH-550直接加入树脂-酸酐溶液中，立即引起分相，有絮状物沉析出来，填料很难加入。

② 将偶联剂先配制成溶液，再加入树脂-酸酐溶液体系中，同样出现絮状沉淀物。

③ 先用2%～3%的偶联剂溶液处理所用填料（处理方法：对填料首先进行浸润，其次在空气中晾置，最后于烘箱中彻底干燥），再将填料加入树脂-酸酐体系，以此方法制备的胶黏剂涂层，生产工艺简单，性能优良。

7.6.4 汽车车灯粘接专用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（SE-9）（单位：质量份）

改性环氧树脂	100	2#促进剂	2
增韧剂	60	消泡剂	1
双氰胺	10	填料	60

(2) 制备方法

① 配胶　按配方比例称量，将物料投入混合机中，在一定温度下高速混合搅拌一段时间，待混合均匀后，便可出料，包装备用。

② 车灯粘接工艺

a. 表面处理　粘接面应清洁无污物，防眩目车灯的散光镜玻璃和反光镜均保持清洁。

b. 涂胶过程 将车灯的散光镜与反光镜进行组合，装在涂胶机上注胶涂布，仅需10～30s，取下固化。

c. 固化工艺 将涂胶的车灯置于烘箱中，升温至（110±2）℃，然后恒温1h，降温至30℃时，即可取出。

（3）性能 见表7-50～表7-53。

表7-50 粘接强度

胶种	被粘材料	剪切强度/MPa	剥离强度/(N/m)
SE-9胶	钢-钢 铝-铝 玻璃-金属丝网	10～20 9.8 —	— — >4600
日星胶	钢-钢 铝-铝 玻璃-金属丝网	10～20 10.2 —	— — 1960

注：采用Instron-1195型电子万能试验机测试。

剪切试验：按金属胶合机械方法说明书中的方法测定。

表7-51 贮存时间对黏度及粘接强度的影响

贮存期/d	贮存温度/℃	黏度/Pa·s	剪切强度(钢-钢)/MPa
1	约30	19	约15
30		20	约15
60		40	约15
>90		100	约15

表7-52 耐温水及密封性

性 能	被粘材料	环境条件	数 据	保持率/%
剪切强度/MPa	钢-钢	常态 40℃/140h	15 12.8	85
	铝-铝	常态 40℃/140h	10 7	70
剥离强度/(N/m)	玻璃-金属丝网	常态 40℃/140h	>4606 1960	43
密封性	粘接车灯100个	水中浸泡1年	无脱落和渗漏	100

表 7-53 湿热老化性能

老化时间/d	剪切强度/MPa	保持率/%	备注
空白	15	—	试验条件：
10	15	100	1. 温度 50℃
20	15	100	湿度 95%；
30	13.6	91	2. 取样后 24h 内测

(4) 效果

① SE-9 单组分环氧胶采用双氰胺——高活性促进剂反应的固化系统，为车灯胶的新品种。其主要技术性能指标均达到日本日星牌同类车灯胶的性能标准。

② 该胶黏度低，不流淌性好，用于密封粘接，具有良好的消泡性和粘接性能。

③ 该胶的粘接强度、耐湿热老化性较好。胶的柔韧性可采用弹性体和柔性树脂加以改进，以解决车灯胶胶层的可挠性问题。

④ 该胶的贮存期（即适用期）为 4 个月，用作车灯胶需具备的流淌适用期为 15～30d，已超过日星车灯胶的 15d 指标，单组分环氧胶体系的流淌适用期，要达到贮存期（适用期）是比较困难的，有待进一步的研究。

7.6.5 塑料薄膜四色凹印机大胶轮修复用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

① 橡胶-钢轮粘接用胶配方

E-44	100	二丁酯	30
聚酰胺(650)	80		

② 橡胶-橡胶粘接用胶配方

E-44	100	二丁酯	30
聚酰胺(650)	100		

③ 磨削后接口处或表面有缺陷修复用胶配方

E-44	100	胶粉	适量
聚酰胺	100		
二丁酯	15		

固化 24h 再精加工，直至满意为止。

（2）制备方法　按配方比例称量，将物料投入混合机中，在一定温度下高速混合搅拌一段时间，待混合均匀后，便可出料，包装备用。

（3）修复工艺

① 清除轮上的残胶后，将一台 C0628 台式车床固定在大胶轮前面，以胶轮中心轴线为基准校正车床导轨，确保加工后精度。

② 选用的橡胶板需长于钢轮周长 100mm，表面无疤痕杂质，弹性好，厚 10mm 即可。胶板出厂时每卷 60kg 左右，太厚不够长，薄了则加工后弹性不好。

③ 接头设计为斜坡式，坡度 1∶6，与印刷方向反向搭接，以减少接头受力。用大坡度是为了增大接口强度，同时便于接口的固定。

④ 表面处理：对钢轮进行机械除锈，用木工锉将胶板表面锉粗，并用乙醇清擦一遍，丙酮清擦两遍进行脱脂处理。

⑤ 由于能用稀释剂降低黏度，调胶前将 E-44 与聚酰胺隔水加热到 40℃ 左右再行混合。涂布时力求均匀、快速，因粘接面积达 1.8m^2，胶层厚度应保持在 2～3mm，以防缺胶。

⑥ 涂胶后立即将开坡口处用螺钉压板拴在轮上，晾置一段时间，待胶干至手按后能印上手印而又扯不起丝时，用凹版将胶板压紧，开机低速旋转，胶板在转动中逐渐粘接到钢轮上。这样，凹版的滚压排除了胶板与钢轮之间的空气和余胶，达到压力下粘接的效果。转到接口前 20～30mm 即停。以免凹版被损坏。停止转动后立即用压板将胶轮固定 2～3 处，以防胶板回弹和因蠕动产生气泡和空洞。

⑦ 4h 后可撤除压板，将接口处多余的胶板截掉，清理干净，粘好坡口，再用压板固定。

⑧ 24h 后撤除全部压板。在台车大拖板上安装一个手提砂轮对胶轮外圆进行磨削。

依此工艺粘接三层即可恢复原尺寸。

（4）注意事项

① 粘接如此大面积的胶板，很容易产生一些气泡和空洞。胶板磨削后也会出现一些缺陷。若发现缺胶，可将缺胶处撬开，补灌一些胶液，再用压板压紧。24h 后再进行磨削加工。

② 橡胶板涂胶后有些变形，边缘处有翘起现象，可用铁丝捆扎

使其贴紧，干后即平整如新，不影响使用及外观。

7.6.6 选煤旋流器结构耐磨衬里粘接用专用胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A组分

环氧树脂	100	填料	20～40
环氧稀释剂	10～20	触变剂	1～2
增韧剂	20～30	其他助剂	适量

B组分

环氧固化剂	20～40	环氧促进剂	5～10

(2) 制备方法　在环氧树脂里加入稀释剂、触变剂、填料等助剂，搅拌均匀后装入A料桶；在固化剂里加入促进剂、触变剂、填料等助剂，混合均匀后装入B料桶；A料和B料的比例为4∶1。

(3) 修复工艺　使用前分别搅拌A、B料，使胶料混合均匀；按推荐比例A∶B=4∶1配制胶料，一定要使两组分充分混合成为均匀一体，放置片刻，待气泡基本散尽后即可使用。不要随意调动配制比例，否则会影响粘接性能；如有条件，耐磨块粘接面和旋流器粘接面应用丙酮擦拭干净，除油、除污；按正常程序进行粘接操作，每次配制胶黏剂不可过多，避免胶料浪费；粘接完毕，至少养护24h后才可进行下道工序操作。

(4) 性能　见表7-54和表7-55。

表7-54　配方的相关性能测定　　单位：MPa

测试项目	技术指标	测试结果	
压缩强度	>50	常温	61.9
		低温	65.8
钢-钢拉剪强度	>18	常温	30.2
		低温	24.2
弯曲强度	>30	常温	34.0
		低温	33.4
石材-石材压剪强度	>7	常温	18.5
		低温	17.9

表 7-55 与国内其他厂家产品性能对比 单位：MPa

性能	自研常温	自研低温	国产1	国产2
抗压强度	61.9	65.8	61.8	54.2
拉剪强度	30.2	24.2	25.8	23.3
抗弯强度	34.0	33.4	35.9	32.8

7.6.7 煤气管道修复用高效环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	100	防老剂 D	2.0
液态聚硫橡胶(JLY-121)	50	二氧化硅(200 目)	3.0
二乙烯三胺	12	氧化锌	4.0
邻苯二甲酸二丁酯	4.0	其他助剂	适量

(2) 制备方法

① 高效环氧胶黏剂的配制方法　按照高效环氧胶黏剂的配方质量比，准确称取各组分，依次加入 E-51 环氧树脂、液态聚硫橡胶 JLY-121、二乙烯三胺、邻苯二甲酸二丁酯、二氧化硅、氧化锌、防老剂 D 于容器内，边加边搅拌，至搅拌均匀，并抽真空脱气以防胶内含有气泡，影响粘接质量。

② 煤气管道修补工艺操作　煤气管道修补工艺操作分为三步：一是对管道修补面进行表面处理，以保证界面干净，具有活性；二是配制高效胶黏剂；三是高效胶黏剂涂覆固化。

a. 表面处理　用铜质铲铲除煤气管道裂纹或腐蚀孔周围的腐蚀物，然后用铜丝刷刷去漆层和铁锈，再用粗砂纸进行打毛，使修补面露出金属光泽；用化学纯乙酸乙酯清洗玻璃纤维布，再涂刷一层 KH-550，烘干；将管道修补面用化学纯乙酸乙酯清洗干净，静置 5～6min。清洗时最好使用干净的化纤布，以防短纤维留在修补面，影响粘接质量。

b. 配制高效胶黏剂　按高效环氧胶黏剂的配方质量比及配制方法进行配制。

c. 高效胶黏剂涂覆固化　将配制好的高效环氧胶黏剂用毛刷涂

在修补面上，涂层应均匀且不得漏涂，然后贴上一层已经处理的玻璃纤维布，如此共贴四层。最后再涂一层高效环氧胶黏剂后用力包上耐热塑料布。修补部位若在露天情况下应予以遮蔽3～4h。

（3）性能　见表7-56。

表 7-56　高效环氧胶黏剂的性能

性能	指标	性能	指标
树脂与固化剂混合比	100∶12	伸展率/%	620
比体积/(cm^3/kg)	863.25	加入固化剂后的黏度	胶泥状
混合后使用时间(24℃)/min	8	固化后的硬度	82
最高使用温度/℃		固化时间/h	3
$V_{干}$	130	固化收缩率/(cm/cm)	0.14
$V_{湿}$	42	拉伸强度/MPa	31.95

（4）效果　采用高效环氧胶黏剂对煤气管道进行维修，能够保证修补后的煤气管道长期使用，而且维修时不用停炉，可连续生产，保证了生产的正常进行，同时为企业节省了大量的维修费用，缩短了维修时间，在技术上可行，经济上合理；采用高效环氧胶黏剂对煤气管道进行维修，操作简单、方便，易于掌握；采用高效环氧胶黏剂维修工艺还可应用于液氨、蒸汽、自来水等其他输送介质的在线铸铁管的维修。

7.6.8　铸铁管修复专用胶黏剂

（1）原材料与配方（单位：质量份）

E-51环氧树脂	工业级	100
液态聚硫橡胶JLY-121	工业级	50
邻苯二甲酸二丁酯	化学纯	14
二氧化硅	工业级	1～5
氧化锌	化学纯	2～6
乙二胺	化学纯	12
防老剂D	工业级	2.0
KH-550	工业级	1～2

（2）制备方法

① 配制胶黏剂　按照配方质量比，精确称取各组分，在容器内

搅拌均匀并抽真空脱气，以防胶液内含有气泡，影响粘接质量。

② 修补工艺　修补工艺分三步走：一是对修补面进行表面处理，以保证界面干净，具有活性；二是配制胶黏剂；三是胶黏剂涂覆固化。其要求如下。

a. 表面处理　用铁丝刷子刷去铸铁管裂纹或腐蚀孔周围的腐蚀物和铁锈，用粗砂纸进行打毛，使修补面露出金属光泽；在裂纹端头打止裂孔，以防裂纹继续扩展；用化学纯乙酸乙酯清洗玻璃纤维布，再涂刷一层 KH-550，烘干；将铸铁管修补面用化学纯乙酸乙酯清洗干净，清洗时最好使用干净的化纤布，以防有短纤维留在修补面，影响粘接强度。冬天可用电吹风吹一下，以保证清洗溶剂迅速挥发，其余季节晾置 5～6min。

b. 胶黏剂涂覆固化　将胶黏剂用毛刷涂在修补面上，涂层应均匀且不得漏涂，贴上一层玻璃纤维布，如此共贴四层。最后再涂一层胶黏剂，用力包上塑料布。修补部位若在露天情况下应予以遮蔽，10h 后达到基本固化即可使用。

(3) 性能与效果　采用以上环氧胶黏剂配方和修补工艺，修补了 10 根在线铸铁管（输送介质分别为液氨、蒸汽和自来水），使用周期最短者也已达 4 年，尚未出现任何问题。说明所研制的环氧胶黏剂和修补工艺能够修补铸铁管出现的裂纹和腐蚀孔等缺陷，并且能够保证修补后的铸铁管长期使用，为企业节省了修理费用和时间，保证了生产的正常进行。

7.6.9 水利机械修复用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A 组分

环氧树脂(E-44)	100	二硫化钼	10～20
环氧活性稀释剂	10～15	其他助剂	适量
氧化铝粉(200 目)	75		

B 组分

胺类混合固化剂	100	其他助剂	适量
促进剂	10		

配比：A组分：B组分＝2：1。

(2) 制备方法　按配方比例称量，将物料投入混合机中，在一定温度下高速混合搅拌一段时间，待混合均匀后，便可出料，包装备用。

(3) 性能与效果

① 当耐磨环氧胶粘涂层中填料含量为75%（质量分数）时，其相对耐磨性达到最高值。

② 耐磨胶粘涂层的相对耐磨性随着填料颗粒度的增大而略有提高。

③ 填料经偶联剂处理后，耐磨涂层的相对耐磨性明显提高。

④ 不同粒度的填料混合使用时，效果比采用单一粒度的填料更好。

⑤ 环氧胶粘涂层具有很好的耐浆体冲蚀磨损性能，以45# 钢为参考试样，其相对耐磨性达到8.2，实际应用证明，胶粘涂层能显著提高机械过流部件的使用寿命。

7.6.10 铝蜂窝芯材拼接胶膜

(1) 原材料与配方

材料	配比/质量份	材料	配比/质量份
B阶树脂	100	增黏剂	2.6
丁腈-40橡胶	70	触变剂	0.4
复合促进剂	6	助剂	1.3

(2) 制备方法

① B阶树脂的合成　由双酚A型环氧树脂、线型酚醛树脂及胺类固化剂在一定温度和压力下反应一定时间制得。

② 复合促进剂的制备　由咪唑类和改性胺类促进剂按比例混合均匀制得。

③ 拼接胶膜的制备　先将丁腈橡胶在开炼双辊机上薄通数遍，然后加入B阶树脂混炼均匀，再加入增黏剂、复合促进剂、触变剂和助剂混炼均匀，出料。将该料在无溶剂自动化成膜设备上热压成膜。

(3) 性能　外观为蓝色平整的胶膜；厚度为0.20～0.40mm；该

胶膜对铝合金材料有较好的压敏粘接。贮存期：常温下为30d；-18℃以下为180d。

(4) 应用 该产品是铝蜂窝芯材拼接专用拼接胶膜。

7.6.11 一次性医用注射针组装用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

环氧树脂(E-51)	85	二乙烯三胺/丙烯腈(1/1)	9.0
环氧树脂(E-44)	15	二乙烯三胺/丙烯腈(1/2)	4.0
二氧化钛	20	其他助剂	适量

(2) 制备方法

① 二乙烯三胺的改性 二乙烯三胺与丙烯腈按一定摩尔比称量，将二乙烯三胺倒入25mL圆底烧瓶中，然后将丙烯腈倒入回形滴定管中，在冰浴的条件下进行滴定，边滴定边用磁力搅拌机搅拌。滴定2h后，准确称量少量反应液置于三角烧瓶中，加40mL蒸馏水，待样品完全溶解后，即得到丙烯腈改性二乙烯三胺溶液，密封并标记好，保存备用。

② 环氧树脂胶黏剂的配制 按环氧树脂E-51∶E-44质量比为85∶15的比例分别称取两种环氧树脂，将称量好的环氧树脂倒进三口瓶中，在80℃油浴下机械搅拌15min。然后称量一定量的二氧化钛，加入三口瓶中，继续搅拌加热20min后取出，密封并标记好，保存备用。

取一定量的环氧树脂/二氧化钛混合液和摩尔比不同的二乙烯三胺/丙烯腈共聚液进行混合，快速搅拌30min，即得到不同配比的环氧树脂胶黏剂。

(3) 性能 该环氧胶黏剂为乳白色黏稠液体，黏度为24000mPa·s。在80℃下该胶黏剂能较快速固化（2h），同时有较高的粘接强度，远超医用针头组装胶黏剂的拉拔力国家标准。

(4) 效果

① 采用环氧树脂-改性二乙烯三胺配制的医用注射针装配胶黏剂综合性能优良，完全满足产品质量要求。

② 该胶中温固化，适用期较长，使用方便，适合机械化流水作

业和手工上胶生产工艺。

③ 该胶具有较高的粘接强度，拉拔力达到80N。

7.6.12 文物修复用环氧胶黏剂

(1) 原材料与配方（单位：质量份）

A组分

双酚A型环氧树脂	100	其他助剂	适量
滑石粉	75		

B组分

脂肪胺/酰胺类固化剂	30～40

(2) 制备方法　按配方比例称量，将物料投入混合机中，在一定温度下高速混合搅拌一段时间，待混合均匀后，便可出料，包装备用。

(3) 性能　此胶黏剂固化条件为30℃/数天，其性能见表7-57和表7-58。

表7-57　不同温度下环氧树脂胶黏剂的拉伸剪切强度

固化温度/℃	20	30	40	50
拉伸剪切强度/MPa	12.6	13.3	12.5	12.4

由表7-57可知，固化温度对粘接强度影响不是很大，所以30℃左右为适宜的固化温度。

表7-58　不同滑石粉填料含量下环氧树脂胶黏剂的拉伸剪切强度

滑石粉用量/份	25	50	75	100
拉伸剪切强度/MPa	13.7	15.3	16.4	9.1

(4) 效果　通过红外吸收光谱测定，3A胶的主要成分为双酚A环氧树脂和脂肪胺/酰胺类固化剂。胶黏剂的黄变主要来自胺类的氧化。在30℃左右固化，胶黏剂表现出较高的粘接强度和较好的操作性。在每100份树脂填料用量75份时，胶黏剂操作性和粘接强度较好。

参考文献

[1] 蔡永源．环氧树脂的发展概况与环氧胶粘剂［J］．塑料工业，1990，(5)：10-13.

[2] 刘文华，李灵芝．潮湿水下环氧胶粘剂及其在工程中的应用［J］．海岸工程，1989，8 (3)：54-59.

[3] 高岩磊．环氧树脂粘合剂环境行为与老化机理研究［R］．北京：北京化工大学，2006.

[4] 许宝才，尹玉军，杨澜泽，赵忠民．纳米填料对环氧树脂胶粘剂强度的影响［J］．特种铸造及有色金属，2006，26 (12)：770-772.

[5] 何文栋，宁荣昌，许磊．环氧胶粘剂耐热性的研究进展［J］．粘接，2008，29 (8)：43-46.

[6] 亢雅君，殷立新，王凤处．环氧胶粘剂的韧性与增韧机理［J］．中国胶黏剂，1996，6 (2)：1-5.

[7] 王志高．环氧胶粘剂在纺织配件上的应用［J］．粘接，1992，13 (5)：35-36.

[8] 王作娴，朴理顺，王东旭．J-85 耐湿热室温固化型环氧胶粘剂［J］．粘合剂，1991，(3)：14-15.

[9] 潘国顺，曲敬信，邵荷生．耐磨环氧胶粘涂层的冲蚀磨损特性研究［J］．表面技术，1997，26 (2)：23-24.

[10] 陈孝恩．J-27 耐高温环氧胶粘剂的性能试验［J］．粘接，1991，12 (2)：38-39.

[11] 张斌，张志谦，王超，宋华，李奇力，关长参．室温固化抗剥离耐温环氧胶粘剂［J］．中国胶粘剂，1999，8 (1)：15-16.

[12] 况菊生，用环氧胶修复大胶轮［J］．粘接，1992，13 (8)：43.

[13] 顾海麟，陈尔春．中温固化单组份环氧胶粘剂的研制及其在汽车车灯上的应用［J］．化学与粘合，1991，(1)：12-14.

[14] 姜焕生，吴泽春．新法配制混凝土渡槽补法环氧胶粘剂［J］．化学与粘合，1991，(1)：12-14.

[15] 陈尔春，唐振新，袁占沪．单组分环氧胶配制及固化行为的研究［J］．中国胶粘剂，1993，2 (2)：37-39.

[16] 王彦．室温固化温度用环氧胶粘剂的进展［J］．中国胶粘剂，1994，3 (6)：44-47.

[17] 王庆，胡峻，胡国有．中温固化单组份环氧密封胶粘剂的研制［J］．中国胶粘剂，1997，6 (2)：30-33.

[18] 张斌，关长参，王超．室温固化环氧胶粘剂的研究［J］．中国胶粘剂，1994，1（6）：29-32.

[19] 张世平．防腐环氧胶粘剂的研制与应用［J］．粘接，1996，17（1）：16-18.

[20] 关长参，张恩天，张斌．J-27H耐高温环氧胶粘剂的研究［J］．化学与粘合，1993，（1）：193-198.

[21] 张恩天，马麟，张淑芳．室温固化厚胶强度环氧胶粘剂［J］．化学与粘合，1997，4，194-196.

[22] 贺曼罗，林治江，环氧结构胶粘剂耐疲劳性能试验研究［J］．热固性树脂，1996，（1）：17-19.

[23] 王超，张斌，李奇力，关长参．耐高温环氧树脂胶粘剂的研制［J］．中国胶粘剂，1999，8（3）：12-13.

[24] 王超，张斌，李奇力，关长参．室温固化高强度剥离环氧胶粘剂［J］．中国胶粘剂，1998，7（6）：6-8.

[25] 周文林，吴锦青．一种挠性印刷线路板用胶粘剂的固化温度研究［J］．杭州化工，2003，33（2）：8-10.

[26] 陈维君，单志鹏，张恩天，张淑芳．J-182室温快速固化环氧胶粘剂的研制［J］．化学与粘合，2002，（1）：5-7.

[27] 陈维君，张恩天，郭旭，张淑芳．室温固化环氧胶粘剂的研究现状与发展趋势［J］．化学与粘合，2000，（3）：127-129.

[28] 王宏彦，张骁．双组分环氧胶粘剂在我厂的应用［J］．中国胶粘剂，2002，11（5）：33-35.

[29] 武田敏元，平浩之，足立直也，小谷洋．室温固化单组分环氧胶粘剂［J］．粘接，2001，22（3）：28-30.

[30] 乔海涛，赖士洪，邹贤武．SY-H12中温固化糊状胶粘剂性能研究［J］．材料工程，2002（7）：27-28.

[31] 乔海涛，邹贤武．SY-H1糊状胶粘剂的性能研究［J］．航空材料学报，2002，22（4）：40-44.

[32] 王汝敏，郑永蓉，陈立新，刘毅佳等．低温固化环氧胶粘剂性能研究［J］．粘接，2002，23（1）：12-15.

[33] 戚胃新．存储芯片用单组份环氧胶粘剂的研制［J］．粘接，2002，23（1）：7-11.

[34] 刘鹏，罗纪明，朱建跃．HT-160环氧胶粘剂的性能及在耐高温陶瓷粘接中的应用［J］．粘接，2002，23.（6）：23-24.

[35] 孙磊，果志杰，原津泽．一种中温固化高强度环氧胶粘剂的研制［J］．粘接，2003，24（5）：19-21.

[36] 王德志，王海民，曲春艳，王勇等．J-125铝合金复合层板结构胶膜的研制［J］．中国胶粘剂，2000，9（4）：8-10.

[37] 刘晓支，马麟，张晓捷．室温快固全透明环氧胶粘剂的研制［J］．粘接，2003，

(3)：27-28.

[38] 张洪涛，张建．新型单组分弹性环氧胶粘剂 [J]．中国胶粘剂，1999，1 (6)：2-8.

[39] 孟季茹，果国正，赵磊，秦华宇．低温固化铅酸蓄电池用防腐耐无溶剂环氧胶粘剂的研制 [J]．中国胶粘剂，2001，10 (3)：18-20.

[40] 徐子仁．双马改性环氧树脂导电胶粘剂的研究 [J]．中国胶粘剂，2000，10 (3)：10-12.

[41] 陈维君，张恩天，郭旭，张淑芳．室温固化环氧胶粘剂的研究现状及发展趋势 [J]．新材料产业，2006 (3)：33-36.

[42] 牛国良，周文英，张娴．环氧胶多胺固化剂第二缝值量的修正 [J]．中国胶粘剂，2002，12 (3)：8-9.

[43] 赵荣，张崇耿．一种中温固化高强度耐烧蚀环氧结构胶的特性 [J]．粘接，2005，25 (4)：23-24.

[44] 刘沛然，李树才．室温固化耐热环氧胶粘剂的研究现状及进展 [J]．热固化树脂，2006，21 (4)：47-49.

[45] 熊磊，郭巍，钮誉涛，顾建华，董鹏．一次性医用注射针组装环氧胶粘剂的研制 [J]．南昌航空大学学报，2008，22 (4)：79-82.

[46] 黄琪．无溶剂中温固化环氧胶粘剂力学性能研究 [J]．粘接，2007，28 (2)：24-26.

[47] 文伟，张三平，倪小爱，杨昊，方达经．环氧胶在亚热带湿润性气候中的老化行为研究 [J]．装备环境工程，2008，5 (3)：9-11.

[48] 曹平，游敏，刘刚，秦俊．二氧化硅对环氧胶粘剂粘度的影响 [J]．中国胶粘剂，2005，15 (4)：15-17.

[49] 梁晓莉．选煤旋流器结构耐磨衬里粘结剂的研制 [J]．特种结构，2008，25 (1)：109-111.

[50] 刁晓刚，李赫亮，李智超，叶梅芳．三种环氧胶粘剂耐蚀性能的研究 [J]．中国胶粘剂，2005，14 (7)：12-14.

[51] 刘沛然，李树材．室温固化耐热环氧胶粘剂的制备与性能研究 [J]．中国胶粘剂，2007，16 (3)：31-33.

[52] 秦岩，刘海华，黄志雄，梅启林．低温固化阻燃环氧胶粘剂的研制 [J]．粘接，2007，16 (5)：4-6.

[53] 胡高平，高杰，肖卫东．低粘度湿固化环氧胶粘剂的研究 [J]．粘接，2008，29 (4)：25-26.

[54] 张孝可，张军营．双组分高强度环氧胶粘剂的研制 [J]．热固性树脂，2008，23 (4)：22-24.

[55] 关长参，张斌．双马硫亚胺改性无溶剂环氧胶粘剂的研究 [J]．中国胶粘剂，1993，2 (4)：5-8.

[56] 黄胶．高渗透弹性环氧胶粘剂 GIC 的研制及其性能 [J]．化学与粘合，2001 (6)：

242-244.

[57] 尚蕾．含二氮杂萘酮结构耐热胶粘剂的研究［J］．粘接，2002，23（3）：1-3.

[58] 刘开庆．石油发酵尼龙改性环氧胶粘剂的研究［J］．粘接，1999，10（5）：15-19.

[59] 朱如瑾，张开．热熔胶粘剂用粘度覆合物的合成与性能［J］．粘接，1991，4（4）：6.

[60] 陈尔春，安培康，袁怡沪．高温快速固化单组份环氧胶粘剂及其应用［J］．粘接，1991，12（4）：3-5.

[61] 李王明，王晓敏，白建功，余云照．以具有核壳结构的聚丙烯酸强颗粒增韧环氧树脂胶粘剂［J］．粘接，1993，14（1）：1-4.

[62] 侯力．中温快固化桐马环氧胶粘剂高效促进剂的应用［J］．防爆电机，2003，（4）31-32.

[63] 肖军，郑水蓉，孙曼灵．散热型印刷电路板环氧胶粘剂的研究［J］．热固性树脂，2000，13（3）：13-14.

[64] 关长参，张斌．用聚合物粉末改性无溶剂环氧胶粘剂［J］．粘接，1994，15（2）：5-10.

[65] 徐殿义，复合固化剂在环氧胶粘剂中的应用［J］．沈阳化工，1993，（5）：37-39.

[66] 吴战奎，韩孝，郭凤春．丁腈经预聚法增韧环氧胶粘剂的研究［J］．中国胶粘剂，1994，3（1）：6-9.

[67] 谭故峰．透明弹性环氧胶粘剂的研制［J］．化学与粘合，1998，（4）：217-219.

[68] 陈兴娟．电机绝缘用环氧胶粘剂的研制［J］．应用科技，2008，27（12）：30-31.

[69] 张孝娟．改善环氧胶粘剂性能的有效方法-合化改性［J］．粘接，1992，13（5）：11-15.

[70] 赵飞明，张廉正，张薇薇，韩勇．改性环氧胶粘剂合成固化机理研究［J］．复合材料学报，1996，13（2）：9-16.

[71] 罗重成，易平贵，陈安国．高效环氧胶粘剂在煤气管道修复中的应用［J］．煤化工，2002，（4）：21-22.

[72] 耿西岩．改性环氧胶粘剂对不锈钢系聚氨酯橡胶粘接的影响［J］．粘接，2000，（3）：24-26.

[73] 黄胶．电器用弹性环氧胶粘剂的研究［J］．粘接，2000，（6）：25-27.

[74] 王志平．对环氧胶粘剂微观结构的新认识［J］．中国胶粘剂，1992，1（2）：22-23.

[75] 赵白林，秦传香，张启波．聚酰胺改性环氧胶粘剂的研究［J］．中国胶粘剂，2009，9（1）：1-4.

[76] 侯力．新型F级云母用胶粘剂的研究［J］．绝缘材料，2005，（3）：17-18.

[77] 齐海涛，邹贤武．环氧胶粘剂增韧改性研究进展［J］．粘接，2003，24（3）：39-41.

[78] 赵祺，廖彦，马玉珍．聚硫橡胶对环氧胶粘剂的增韧作用的研究［J］．化学研究与应用，2009，21（9）：432-434.

[79] 于福家，王泽红，韩月新，表江涛．硫酸钙改性环氧胶粘剂的研究［J］．金属矿山，2007，(3)：35-36.

[80] 余英丰，杨植震，俞蕙．固化温度及填料对文物环氧胶粘剂性能的影响［J］．粘接，2008，(2) 1-2.

[81] 赵开龙，刘清方，梁斌，陶树宇．ATBN 改性的耐高温环氧胶粘剂的研究［J］．粘接，2005，26 (1)：7-8.

[82] 李晓俊，刘小兰，叶超，李晶．油用碳酸钙改性环氧胶粘剂［J］．青岛科技大学学报，2005，26 (5) 421-423.

[83] 吴桂芹．改性环氧树脂结构胶粘剂的研究［J］．化学建材，2006，22 (4)：23-24.

[84] 张颖，郭凯，刘文星．环氧胶粘剂增韧改性研究进展［J］．广东化工，2007，34 (11)：69-71.

[85] 刘鹏跃，程海霞．桐马环氧胶粘剂的改性研究［J］．黑龙江科技信息，2008，(1)：40.

[86] 尚蕾，窦锡高，高燕，金爱子．含二氮杂萘酮结构环氧胶粘剂的研究［J］．粘接，2004，25 (6) 10-15.

[87] 杜茂平，魏伯荣．环氧胶粘剂增韧改性的研究发展现状［J］．中国胶粘剂，2006，15 (12)：50-53.

[88] 黄胶，刘伟自，罗广建．聚氨酯改性环氧胶粘剂的研究［J］．化学与粘合，2004，(2)：76-78.

[89] 李志民，刘文西，陈玉如．环氧胶粘剂增韧改性［J］．中国胶粘剂，2003，12 (5)：46-50.

[90] 余英丰，刘小云，李善君．航空航天用环氧耐高温胶粘剂的研究［J］．粘接，2005，26 (5)：4-7.

[91] 于良民，刘璐．聚氨酯改性环氧胶粘剂的合成及性能研究［J］．粘接，2005，27 (3)：6-8.

[92] 侯力，王丽洁，王艳萍．桐马环氧胶粘剂的改性研究［J］．绝缘材料，2003 (5)：23-24.

[93] 赵莉．聚酰胺改性环氧胶粘剂的研究进展［J］．绝缘材料，2003，(4)：38-40.

[94] 虞鑫海，刘玉章．聚硫熟知的合成及改性环氧胶粘剂的研制［J］．粘接，2009，(1)：34-37.

[95] 李宾，栗秀丽．水下施固环氧胶粘剂影响因素及研究［J］．化学建材，2003，(1)：38-40.

[96] 王熙，郑水蓉，司小燕．水下环氧胶粘剂的研究进展［J］．粘接，2007，28 (2)：44-45.

[97] 许馨，李小丽，谭合青．水中固化环氧胶粘剂的研究［J］．粘接，2005，26 (3)：19-20.

[98] 马学明．水基环氧胶粘剂的制备及应用［J］．粘接，2006，27 (3)：30-33.

[99] 苏金莲．水溶性环氧胶粘剂的推广与应用［J］．粘接，1997，18（3）：48-49.

[100] 白少胜．新型弹性环氧胶粘剂的推广应用［J］．电子技术参考，1991，（2）：71-75.

[101] 虞鑫海，刘万章．新型含氟固化剂的合成及环氧胶粘剂的制备［J］．粘接（特刊）．36-38.

[102] 秦传香．聚用于耐高温环氧胶粘剂体系研究进展［J］．合成技术及应用，2002，16（4）：22-26.

[103] 虞鑫海，徐永芳，赵心，傅旬莉等．耐高温单组份环氧胶粘剂的研制［J］．粘接，2008，29（12）：16-19.

[104] 王庆，胡峻，胡国有．一种新型单组份室温固化环氧胶粘剂的研制［J］．中国胶粘剂，1997，6（4）：30-33.

[105] 陈梦雪，胡国贞．一种新型单组份室温固化环氧胶粘剂的研究［J］．菏泽学院学报，2006，28（2）：63-65.

[106] 李振林，辛丽丽，龙伟，范和平．一种新型覆钢板用环氧胶粘剂的研究［J］．绝缘材料，2007，70（2）：26-28.

[107] 赵开龙，刘清方，梁滨，陶树宇．一种室温固化耐热环氧胶粘剂的研究［J］．航空材料学报，2003，23（增刊）：156-158.

[108] 肖恩煜．环氧导电粘合剂［J］．电机电器技术，1998，（1）：32-36.

[109] 虞苏伟，安维丹，欧萌，李刚．高性能非银导电胶粘剂研究及应用［J］．电子工艺技术，1999，18（1）：34-38.

[110] 杨晓峰．CLD-20结构型导电胶的研制及应用［J］．中国胶粘剂，1999，8（2）：39-41.

[111] 周忠福，刘敬福，李智超．导电填料对环氧导电胶性能的影响［J］．辽宁工程技术大学学报，2002，21（5）：646-648.

[112] 马瑞．改性环氧树脂导电胶粘剂的研究［J］．电子工程，2000，（1）：31-35.

[113] 马天信．电磁屏蔽与导电胶粘剂研制［J］．粘接，2007，28（1）：38-40.

[114] 刘荣杰，王志贤，崇力．铜粉导电胶的制备研究［J］．中国胶粘剂，2000，9（2）：12-13.

[115] 赖美娟，耐热型装片用导电胶的研制［J］．粘合剂，1991，（3）：16-19.

[116] 黄恒超，沈家瑞，朱萌兰，李凤仙．环氧树脂/咪唑专用胶粘剂的导电性能［J］．华南理工大学学报，1994，22（6）：113-117.

[117] 赵勇．254-23空固化铜粉导电胶的研究［J］．中国胶粘剂，1992，2（2）：18-19.

[118] 李健民．新型导电胶粘剂［J］．粘接，2007，28（6）：53-55.